

**Pericyclische Umlagerungen
als lichtinduzierte Elektronenpumpe**

**MO-Berechnung,
computerunterstützte grafische Darstellung
und Synthese
gekreuzt konjugierter Cycloheptadienone**

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

dem Fachbereich Biologie/Chemie
der Universität Bremen

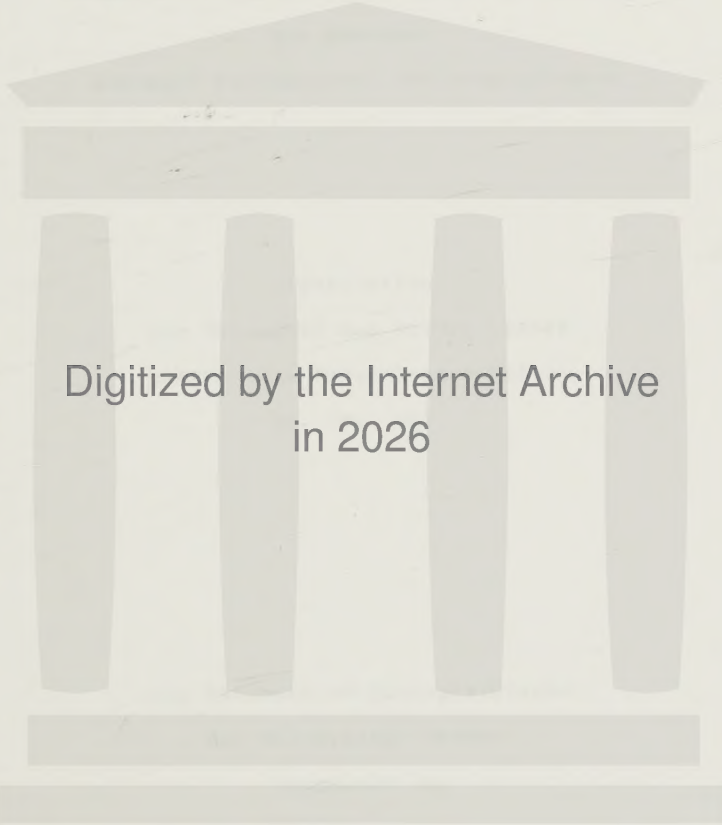
vorgelegt von

Rainer Paape

aus Bremen

1988





Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41543102_0009

Pericyclische Umlagerungen
als lichtinduzierte Elektronenpumpe

MO-Berechnung,
computerunterstützte grafische Darstellung
und Synthese
gekreuzt konjugierter Cycloheptadienone

Dissertation
zur Erlangung des Grades eines
Doktors der Naturwissenschaften
- Dr. rer. nat. -

dem Fachbereich Biologie/Chemie
der Universität Bremen
vorgelegt von

Rainer Paape

aus Bremen

1988

Gutachter der Dissertation: 1. Prof. Dr. W.-D. Stohrer

2. Prof. Dr. D. Leibfritz

Tag des öffentlichen Colloquiums: 10.8.1988

Danksagung:

Herrn Prof. Dr. W.-D. Stohrer danke ich an dieser Stelle für die Überlassung des Themas und für die Unterstützung dieser Arbeit durch zahlreiche Anregungen.

Frau Inge Erxleben danke ich für die Aufnahme der Massenspektren, Herrn J. Stelten für die Aufnahme der 360 MHz-NMR-Spektren.

Ein immer noch weitverbreiteter Irrtum unserer Zeit ist die Annahme, mit einem Computer Probleme schneller lösen zu können.

Dabei löst man mit einem Computer meistens Probleme, die man ohne Computer gar nicht hätte.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Aufgabenstellung.....	1
2	Theoretischer Teil.....	3
2.1	Das allgemeine Prinzip der lichtinduzierten Elektro- nenpumpe.....	3
2.2	Potentielle Systeme für den Kreisprozeß.....	9
2.2.1	Das Pentadienyl-System.....	10
2.2.2	Das cyclische Allylsystem.....	14
3	Berechnete Systeme.....	20
3.1	Das cyclische Allylsystem.....	21
3.1.1	Strukturen und Relaxationsenergien für Mono- und Bicyclus.....	22
3.1.2	MNDO-berechnete Energien und thermodynamische Gleichgewichte.....	29
3.1.3	Orbitalenergien und Redoxpotentiale.....	35
3.2	Das Pentadienylsystem.....	49
3.2.1	Strukturen und Relaxationsenergien für Mono- und Bicyclus.....	50
3.2.2	MNDO-berechnete Energien und thermodynamische Gleichgewichte.....	56
3.2.3	Orbitalenergien und Redoxpotentiale.....	62
4	Grafische Darstellung berechneter Molekülstrukturen.	77
4.1.	Benötigte Hardware.....	78
4.2	Beschreibung des Programms.....	78
4.2.1	Notwendige Daten für die Darstellung eines Moleküls.	80

4.2.2	Darstellungsmöglichkeiten.....	84
4.2.3	Datenkompatibilität.....	89
4.3	Z-Matrix.....	90
5	Darstellung der Modellverbindungen.....	91
5.1	Darstellungsmethoden.....	91
5.1.1	Darstellung von 2,7-Diphenyltropon ausgehend von Cycloheptanon.....	92
5.1.2	Darstellung von 2,7-Diphenyltropon über die Diels- Alder-Addition.....	94
5.1.3	Darstellung von 2,6-Cycloheptadienon.....	95
5.2	Beschreibung der Versuche.....	96
5.2.1	Darstellung von 2,7-Diphenyltropon ausgehend von Cycloheptanon.....	96
5.2.1.1	1,2-Cycloheptadion.....	96
5.2.1.2	Bromtropolon.....	96
5.2.1.3	Tropolon.....	97
5.2.1.4	2-Phenyltropon.....	97
5.2.1.5	7-Brom-2-phenyltropon.....	98
5.2.1.6	α -Phenyltropolon.....	98
5.2.1.7	2,7-Diphenyltropon.....	98
5.2.1.8	2,7-Diphenyl-4,5-dibromcyclohepta-2,6-dienon.....	99
5.2.2	Darstellung von 2,7-Diphenyltropon über die Diels- Alder-Addition.....	99
5.2.2.1	Diphenylcyclopropenon.....	99
5.2.2.2	2,7-Diphenyltropon.....	100
5.3	Vergleich der Darstellungsmethoden.....	101

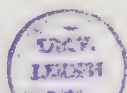
6	Photochemie der Modellverbindungen.....	102
6.1	Photochemie des Cycloheptadienons.....	102
6.2	Photochemie des 2,7-Diphenylcycloheptadienons.....	106
7	Zusammenfassung.....	108
8	Experimenteller Teil.....	114
8.1	Allgemeines.....	114
8.2	Synthesevorschriften.....	116
8.2.1	Darstellung von 2,7-Diphenyltropen aus α -Phenyl- tropen.....	116
8.2.1.1	1,2-Cycloheptadion.....	116
8.2.1.2	Selendioxid.....	116
8.2.1.3	Bromtropen.....	117
8.2.1.4	5% Palladium auf Aktivkohle.....	118
8.2.1.5	Tropen.....	118
8.2.1.6	Phenyllithium.....	119
8.2.1.7	2-Phenyltropen.....	120
8.2.1.8	7-Brom-2-phenyltropen.....	121
8.2.1.9	α -Phenyltropen als Kupfersalz.....	122
8.2.1.10	α -Phenyltropen.....	123
8.2.1.11	2,7-Diphenyltropen.....	123
8.2.1.12	2,7-Diphenyl-4,5-dibromcyclohepta-2,6-dienon.....	125
8.2.2	Darstellung von 2,7-Diphenyltropen aus Diphenyl- cyclopropenon.....	126
8.2.2.1	Phenyllessigsäureanhydrid.....	126
8.2.2.2	<i>sym</i> -Diphenylaceton.....	127
8.2.2.3	1,3-Dibrom-1,3-diphenylaceton.....	127
8.2.2.4	Diphenylcyclopropenon.....	128

8.2.2.5	1-Diethylaminobutadien.....	130
8.2.2.6	2,7-Diphenyltropon aus Diphenylcyclopropenon.....	131
8.2.3	Darstellung von 2,6-Cycloheptadienon.....	133
8.2.3.1	Cycloheptanonethylenketal.....	133
8.2.3.2	<i>trans</i> -2,7-Dibromcycloheptanonethylenketal.....	133
8.2.3.3	2,6-Cycloheptadienonethylenketal.....	134
8.2.3.4	2,6-Cycloheptadienon.....	134
8.3	Bestrahlungsexperimente.....	136
8.3.1	Bestrahlungen bei Raumtemperatur.....	136
8.3.1.1	2-Acetoxy- <i>cis</i> -bicyclo-[3.2.0]-heptan-3-on.....	136
8.3.1.1	Bestrahlung von 2,7-Diphenyl-4,5-dibromcyclohepta- 2,6-dienon.....	136
8.3.2	Bestrahlungen in einer UV-Quarzküvette bei -20°C...	137
9	Literaturverzeichnis.....	138
10	Anhang.....	142
10.1	Verwendete Abkürzungen.....	142
10.2	Optimierte Z-Matrizen.....	142

1 Einleitung und Aufgabenstellung

Aufgrund eines gestiegenen Umweltbewußtseins und einer allgemeinen Sensibilisierung in Umweltfragen sowie knapper werdender natürlicher Ressourcen wird die Energiegewinnung heutzutage ein immer dringlicheres Problem. Der Einsatz fossiler Brennstoffe in konventionellen Kraftwerken wird durch die damit verbundenen Emissionen und den daraus resultierenden Belastungen der Umwelt heftig diskutiert: Schwefeldioxid als Verursacher des "sauren Regens" und damit potentieller Mitverursacher des "Waldsterbens", Kohlendioxid als mögliche Ursache für die Änderung der Gesamtklimas der Erde durch Aufheizung der Atmosphäre ("Treibhauseffekt"). Die Nutzung der Kernenergie ist - zu Recht oder zu Unrecht - nicht weniger umstritten - nicht zuletzt seit der Reaktorkatastrophe in Tschernobyl.

Bei der Entwicklung alternativer Energien konzentrierte man sich bisher auf eine lichtinduzierte Stromerzeugung: z. B. Solar-Generatoren und Photolyse des Wassers in Wasserstoff und Sauerstoff mittels photoinduziertem Elektronentransfer. Dabei bildet die photovoltaische Solarzelle die Grundlage zur direkten Umwandlung der Strahlungsenergie der Sonne in elektrische Energie. Die Wirkungsweise eines derartigen Halbleiterelementes (Si, CdS oder GaAs-Kristalle) beruht auf der Erzeugung von frei beweglichen Elektron-Loch-Paaren durch den inneren photoelektrischen Effekt. Dem großtechnischen Einsatz der Photozelle steht zur Zeit der immer noch zu hohe Kostenaufwand verbunden mit einem Wirkungsgrad von maximal 18 %¹⁾ entgegen. Die allgemeine Energie- und Umweltproblematik führt aber zu einer weltweiten Suche nach verbesserten und verbilligten Verfahren und Technologien. Dabei sind zwar bereits Fortschritte erzielt worden, dennoch reichen diese bei



weitem nicht aus, die vorhandenen Methoden zu ersetzen.

Ein neuerer Weg²⁾ versucht in eine grundsätzlich andere Richtung zu gehen: mit Hilfe einer pericyclischen Reaktion wird die Energie des Lichts benutzt, um ein vorhandenes hohes Redoxpotential in ein niedrigeres zu überführen, mit anderen Worten, ein "schwaches" Reduktionsmittel durch ein "starkes" zu ersetzen, also Elektronen von einem tiefen Energieniveau auf ein hohes Energieniveau zu pumpen. Bei einer derartigen "Elektronenpumpe" wird eine photosensitive Verbindung eingesetzt, die in einem Kreisprozeß photochemischen und thermischen Umlagerungen unterworfen wird.

Aufgabe dieser Arbeit war es zum einem, anhand qualitativer und quantitativer MO-theoretischer Methoden mögliche/optimale Kandidaten für dieses Modell zu finden, diese präparativ darzustellen und auf ihre Eignung für das Modell zu prüfen. Zum anderen sollte eine Möglichkeit zur schnellen grafischen Darstellung der Ergebnisse der MO-Rechnungen auf einem Mikrocomputer geschaffen werden, um die erhaltenen Resultate auch z. B. durch visuellen Vergleich verschiedener Geometrien direkt auswerten zu können.

2.1 Das allgemeine Prinzip der lichtinduzierten Elektronen-
pumpe

MO-theoretische Überlegungen und entsprechende Rechnungen haben gezeigt^{2), 3)}, daß es mit Hilfe einer pericyclischen Reaktion unter Ausnutzung der Energie des Lichts im Prinzip möglich sein sollte, Elektronen von einem niedrigen Energieniveau (dies entspricht einem schwachen Reduktionsmittel) auf ein höheres Energieniveau (entspricht einem starken Reduktionsmittel) anzuheben, d. h., Redoxpotentiale lichtinduziert abzusenken.

Einer derartigen Elektronenpumpe liegen folgende Überlegungen zu Grunde:

- die lichtinduzierte pericyclische Umlagerung einer Verbindung M^+ zu B^+ sei symmetrieerlaubt und finde statt, die thermische Rückreaktion von B^+ zu M^+ sei dagegen symmetrieverboten und finde nicht statt. Nach Reduktion von B^+ zu B^0 oder B^- hingegen sei diese thermische Rückreaktion "halberlaubt" oder erlaubt und finde statt (vergl. Abb. 2.1 rechts).
- M^+ habe ein energetisch hoch liegendes LUMO und kann demzufolge nur von einem kräftigen Reduktionsmittel reduziert werden.
- das LUMO von B^+ hingegen liege deutlich tiefer als das von M^+ (vergl. Abb. 2.1 links), d. h. für die Reduktion von B^+ wird ein schwächeres Reduktionsmittel benötigt als für die Reduktion von M^+ .

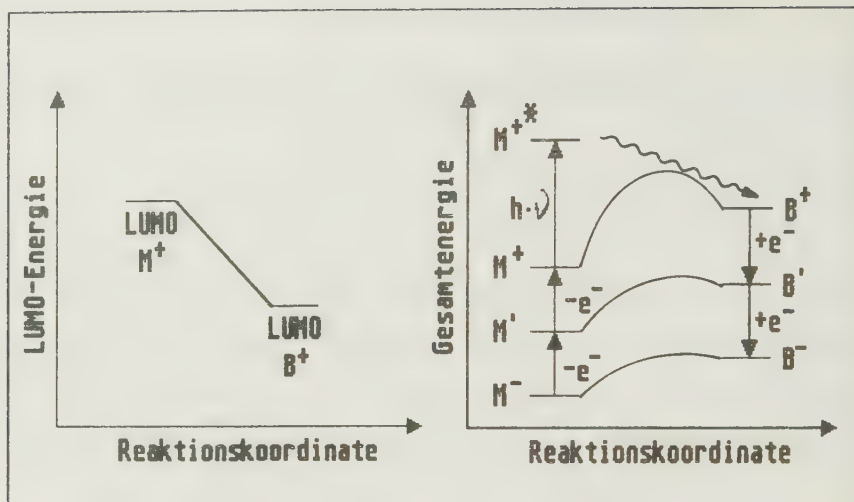


Abb. 2.1: LUMO- und Gesamtenergien

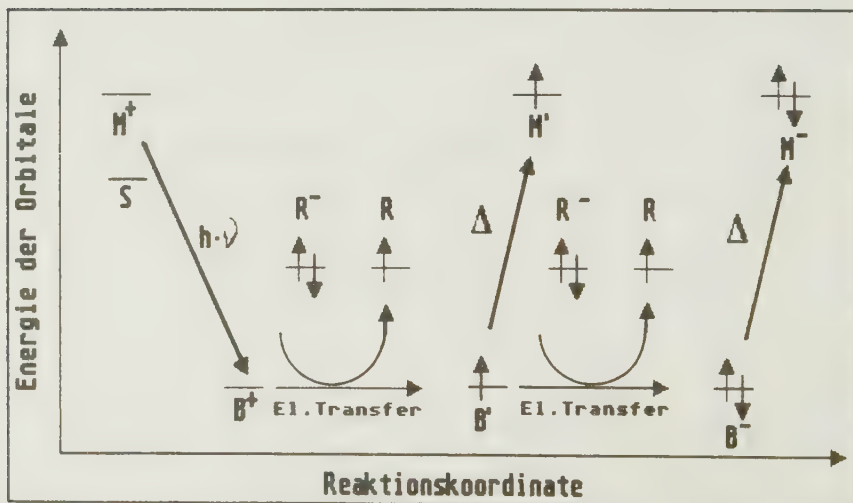


Abb. 2.2: Energien des betrachteten Systems

Damit ist folgender Kreisprozeß denkbar (vergl. Abb. 2.2):

M^+ , das durch ein vorgegebenes schwaches Reduktionsmittel R^- nicht reduziert werden kann, wird photochemisch zu B^+ umgelagert, das aufgrund seines tiefer liegenden LUMO's durch das vorgegebene schwache Reduktionsmittel R^- , das zur Reduktion von M^+ nicht "ausreicht", zu $B^\bullet$ oder B^- reduziert werden kann. Das Radikal $B^\bullet$ bzw. das Anion B^- kann thermisch "halberlaubt" bzw. erlaubt zu $M^\bullet$ bzw. M^- reagieren.

Deren SOMO bzw. HOMO liegt nun allerdings energetisch weitaus höher als bei den entsprechenden Verbindungen $B^\bullet$ bzw. B^- . Die durch den Elektronentransfer von R^- eingeschleusten Elektronen werden somit auf das höhere Energieniveau des SOMO's von $M^\bullet$ bzw. des HOMO's von M^- angehoben (vergl. Abb 2.2).

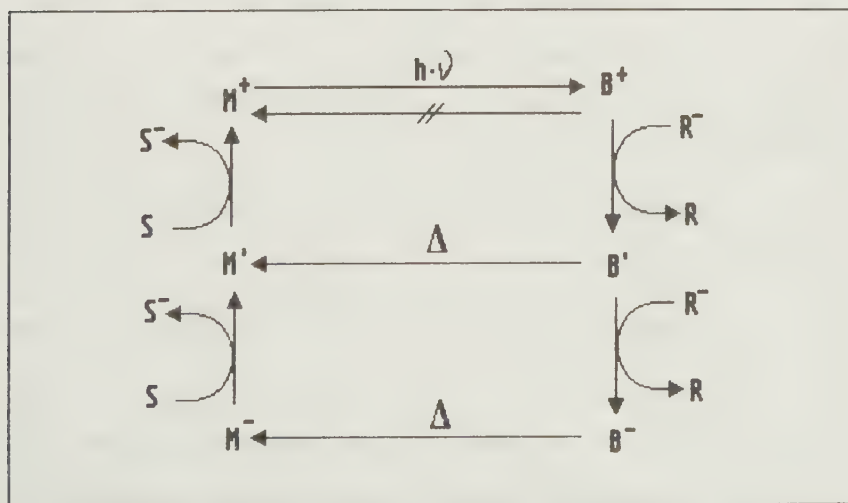


Abb. 2.3: Kreisprozeß von Umlagerungs- und Elektronentransferreaktionen (R^- : schwaches Reduktionsmittel, S^- : starkes Reduktionsmittel)

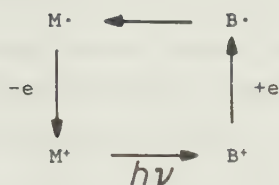
Dies aber wiederum bedeutet, daß jetzt ein weitaus stärkeres Reduktionsmittel als das eingesetzte R^- vorliegt: $M^\cdot$ und M^- können als kräftige Reduktionsmittel ihrerseits nun eine Verbindung S mit hochliegendem LUMO zum starken Reduktionsmittel S^- mit hohem SOMO reduzieren. Somit erhält man das eingesetzte Kation M^+ wieder zurück, das dann erneut den Kreisprozeß durchlaufen kann, d. h. insgesamt wird das schwache Reduktionsmittel R^- durch das starke Reduktionsmittel S^- ersetzt (vergl. Abb. 2.3).

Notwendige Bedingungen für diesen Kreisprozeß sind also:

- das LUMO von M^+ liegt energetisch höher als das von B^+ , d. h. B^+ kann von einem schwachen Reduktionsmittel reduziert werden, das M^+ nicht zu reduzieren vermag. $M^\cdot$ und M^- stellen dagegen starke Reduktionsmittel dar, stärker als $B^\cdot$ und B^- ,
- die Gleichgewichtslagen $M^\cdot \rightleftharpoons B^\cdot$ bzw. $M^- \rightleftharpoons B^-$ müssen so liegen, daß zumindest solche Mengen an $M^\cdot$ bzw. M^- im Gleichgewicht vorliegen, daß $M^\cdot$ bzw. M^- hinreichend als Reduktionsmittel wirken können.
- die lichtinduzierte Umlagerung $M^+ \longrightarrow B^+$ ist symmetrieeerlaubt und findet statt.
- die thermische Rückreaktion $B^+ \longrightarrow M^+$ ist symmetrieverboten und findet nicht statt.
- durch Population des LUMO's bei der Reduktion wird das Symmetrieverbot der thermischen Reaktion $B \longrightarrow M$ so weit gelockert, daß die Reaktionen $B^\cdot \longrightarrow M^\cdot$ bzw. $B^- \longrightarrow M^-$ stattfinden.

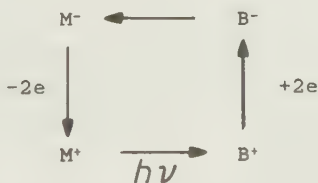
Die in Abb. 2.3 gezeigte Elektronenpumpe kann

- entweder auf die obere Hälfte des Gesamtkreislaufes beschränkt sein:



Dies wird immer dann der Fall sein, wenn sich die durch Reduktion aus B^+ gebildete Spezies $B\cdot$ ausschließlich und sofort zu $M\cdot$ umlagert. $M\cdot$ wird dann wieder zu M^+ oxidiert, das erneut der photochemischen Umlagerung zu B^+ unterworfen wird.

- oder den Gesamtkreislauf durchlaufen:



Dies wird dann der Fall sein, wenn das gebildete Radikal $B\cdot$ nicht oder nur schwer zu $M\cdot$ umlagert, sondern unter den gegebenen Bedingungen leichter zu B^- weiterreduziert wird. B^- lagert dann zu M^- um, das in einem Zwei-Elektronen-Prozeß zu M^+ aufoxidiert wird, welches erneut der photochemischen Umlagerung zu B^+ unterworfen wird.

Denkbar sind natürlich auch Prozesse, bei denen in Abhängigkeit von der Reduktionsgeschwindigkeit $B\cdot \longrightarrow B^-$ und der Umlagerungsgeschwindigkeit $B\cdot \longrightarrow M$ beide Prozesse (Durchlaufen des oberen Teilprozesses und des Gesamtprozesses) miteinander konkurrieren und nebeneinander ablaufen.

Mit dem so gewonnenen Reduktionsmittel S^- kann nun eine Verbindung B'^+ , die mit dem ursprünglich eingesetzten Reduktionsmittel

R^- nicht zu reduzieren gewesen wäre und die man ebenfalls wieder durch Bestrahlung aus M'^+ erhalten hat, reduziert werden, d. h. zwei Elektronenpumpen können hintereinandergeschaltet werden, so daß zwei Photonen zum Pumpen eines Elektrons benutzt werden. Schaltet man schließlich n solcher Systeme nacheinander, so kann im Prinzip ein beliebig hohes Reduktionspotential durch Ausnutzung von n Photonen für ein Elektron erreicht werden (vergl. Abb. 2.4).

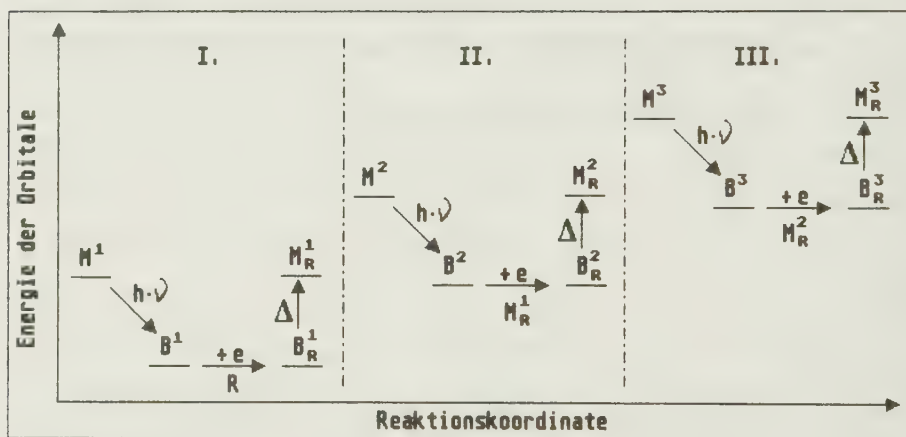
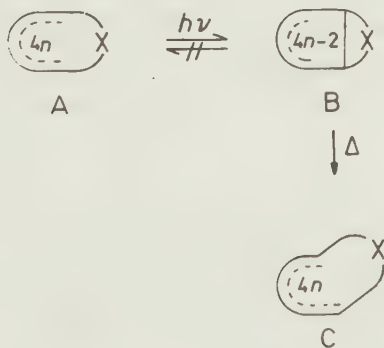


Abb 2.4: Das Prinzip der Elektronenpumpe mit beliebig hohem Potential

Dabei werden die verschiedenen Verbindungen M^1 bis M^n zuerst alle photochemisch in die Verbindungen B^1 bis B^n umgewandelt. Das Reduktionsmittel R kann nun von den vorgegebenen Verbindungen B^1 bis B^n nur B^1 zu B^1_R reduzieren, das daraufhin thermisch zu M^1_R umlagert (Schritt I.). Dessen tieferes Redoxpotential reicht aus, um B^2 zu B^2_R zu reduzieren. B^2_R lagert seinerseits zu M^2_R um (II.), dessen noch tieferes Redoxpotential nun ausreicht, um B^3 zu reduzieren (III.) usw.

2.2 Potentielle Systeme

Die für den Kreisprozeß notwendigen Bedingungen erfüllen besonders cyclische Systeme (A) mit linear konjugierten $4n$ π -Elektronen, da diese photochemisch zur disrotatorischen Bicyclisierung fähig sind. Vorteil der cyclischen Systeme ist, daß bei diesen die prinzipiell mögliche symmetrieerlaubte thermische konrotatorische Reaktion zu C aus sterischen Gründen dann nicht möglich ist, wenn eine bestimmte Ringgröße im Monocyclus nicht überschritten wird (d. h. die Brücke X hinreichend klein ist), da dann C sterisch zu stark gespannt wäre.



Aus sterischen Gründen ist damit die symmetrieerlaubte, konrotatorische Rückreaktion $\text{B} \longrightarrow \text{C}$ und aus symmetriebedingten Gründen die sterisch erlaubte, disrotatorische Rückreaktion $\text{B} \longrightarrow \text{A}$ bei hinreichend kleiner Kette X unmöglich.

2.2.1 Das Pentadienyl-System

Cyclische Pentadienyl-Systeme erfüllen die für den Kreisprozeß geforderten Bedingungen:

Die photochemisch initiierte, disrotatorische Cyclisierung (siehe Abb. 2.5) eines mit X-verbrückten Pentadienyl-Kations M^+ (4π -Elektronen) ist symmetrieerlaubt und liefert ein bicyclisches Allylkation B^+ . Die konrotatorische Rückreaktion von $B^+ \longrightarrow M^+$ ist thermisch zwar erlaubt, bei hinreichend kleiner Brücke X aus sterischen Gründen aber nicht möglich. Die Reduktion von B^+ zum Radikal $B^\bullet$ ermöglicht eine "halberlaubte" disrotatorische Öffnung des Ringes $B^\bullet \longrightarrow M^\bullet$, die üblicherweise ähnlich leicht abläuft wie die erlaubte Ringöffnung. Bei weiterer Reduktion von $B^\bullet$ zum Allylanion B^- ist die thermische, disrotatorische Öffnung von $B^- \longrightarrow M^-$ voll symmetrieerlaubt.

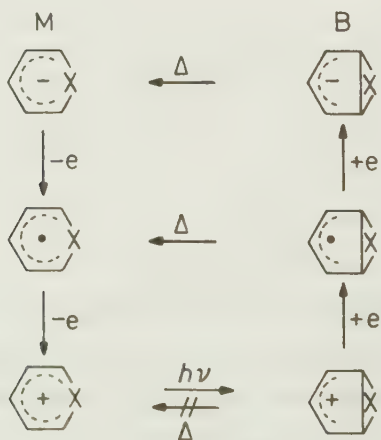


Abb. 2.5: Das Pentadienylsystem

Im bisher betrachteten Fall sind das LUMO des Monocyclus M^+ und das LUMO des Bicyclus B^+ als nichtbindende π -Orbitale energiegleich.



Abb. 2.6: LUMO des unsubstituierten Mono- (M^+) und Bicyclus (B^+) des Pentadienylsystems

Durch geeignete Wahl der Substituenten am Ring lässt sich jedoch die Energie der LUMO's absenken bzw. anheben:

- Donorsubstitution (D) an den Positionen 2,4 und/oder 6 hebt das LUMO des Monocyclus M^+ mit hoher Koeffizientendichte in diesen Positionen an, ohne das LUMO von B^+ ohne Koeffizientendichte in diesen Positionen zu beeinflussen (vergl. Abb. 2.6).
- Akzeptoren (A) an den Positionen 3 und 5 senken dagegen das LUMO des Bicyclus B^+ mit hoher Koeffizientendichte in diesen Positionen ab, ohne das LUMO des Monocyclus ohne Koeffizientendichte in diesen Positionen zu beeinflussen (vergl. Abb. 2.7).

Dabei ist für das Modell (vergl. dazu Spiegelstrich 2 auf Seite 6) wesentlich, daß diese Akzeptoren das bicyclische Anion stabilisieren, nicht aber das monocyclische, während Donoren das monocyclische Anion destabilisieren, nicht aber das bicyclische, so daß die Thermodynamik im Sinne des Modelles nachteilig durch diese Substituenten beeinflusst wird, da ja das Gleichgewicht $M^- \rightleftharpoons B^-$ möglichst so weit auf Seiten von M^- liegen muß, daß praktisch ausschließlich M^- vorliegt oder zumindest hinreichende Mengen an M^- , so daß dessen Reduktionskraft zur Wirkung kommen

kann. Das bedeutet aber, daß es wenig Sinn hat, einfach extreme Substituenten zur Optimierung des Modelles zu benutzen, da in diesem Falle zwar die Orbitallage und die Redoxpotentiale im Sinne des Modells optimal wären, die Thermodynamik sich aber extrem negativ auswirkt, weil möglicherweise das Gleichgewicht $M^+ \rightleftharpoons B^+$ zu weit auf Seiten von B^+ liegt. Mit anderen Worten, es geht darum, einen möglicherweise sensiblen Kompromiß zwischen Redoxanforderungen einerseits und Thermodynamik andererseits zu finden.

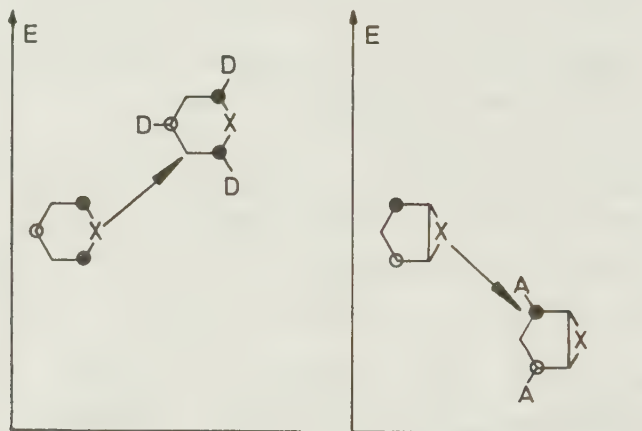
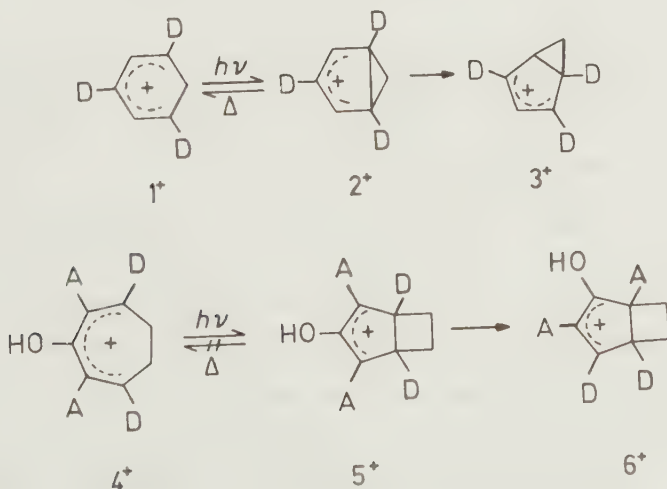


Abb. 2.7: Substituenteneinfluß auf die LUMO-Energien:
 Anhebung durch den Donor beim Monocyclus
 Absenkung durch den Akzeptor beim Bicyclus

Ein weiteres Problem, das möglicherweise eine zu extreme Substituentenwahl ausschließt, ist die Tatsache, daß durch das Substituentenmuster das monocyclische Kation M^+ relativ zum bicyclischen Kation so stark energetisch abgesenkt wird, daß die Energiedifferenz zwischen beiden so groß wird, daß der elektronisch angeregte Zustand $[M^+]^*$ energetisch unter dem des Bicyclus im elektronischen Grundzustand liegt; dann verböte sich eine Bicyclisierung des elektronisch angeregten Monocyclus aus rein energetischen Gründen.

nocyclohexadienyliumsysteme ($X = -CH_2-$ und $-CH$ -Alkyl, $D =$ Pyrrolidino) intensiv von Effenberger, Bäuerle und Stohrer⁵⁾ untersucht. Nachteilig an diesen Cyclohexadienylium-Systemen ist, daß die thermische Rückreaktion $[2^+] \longrightarrow [1^+]$ - obwohl thermisch symmetrieverboten - vergleichsweise schnell abläuft (Geschwindigkeitskonstante der Reaktion 1. Ordnung bei $-33.5^\circ C$: $k = 8.0 \times 10^{-4} \text{ sec}^{-1}$, $\Delta H^\ddagger = 17.4 \text{ kcal/mol}$ ⁶⁾).

Mit dieser Reaktion konkurriert außerdem die Umlagerungsreaktion von $[2^+]$ zum donorstabilisierten Allylkation $[3^+]$. Das Allylkation $[3^+]$ hat erwartungsgemäß ein wieder energetisch hochliegendes LUMO, das ähnlich schwer zu reduzieren ist wie $[1^+]$ und damit im Sinne des Modelles einen schädlichen, irreversiblen Seitenpfad darstellt.

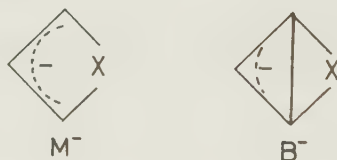


MO-Rechnungen⁷⁾ am Ringsystem mit $X = -CH_2CH_2-$ haben jedoch gezeigt, daß sowohl die für das Modell schädliche, thermische Rückreaktion von $[5^+] \longrightarrow [4^+]$ als auch die für das Modell

tödliche Umlagerungsreaktion $[5'] \longrightarrow [6']$ deutlich erschwert sein sollten, wenn der Dreiring im Bicyclus durch einen Vierring ersetzt wird. Aus diesem Grunde stehen im folgenden Verbindungen vom Typ $4'$ und $5'$ im Mittelpunkt der Untersuchungen.

2.2.2 Das cyclische Allylanion

Das kleinste, wenn auch nicht das einfachste System mit linear konjugierten 4π -Elektronen stellt das in dem hinreichend kleinen Ring (d. h. $X = -CH_2-$ oder $-CH_2-CH_2-$) inkorporierte Allylanion M^- dar.



Dieses System lagert photochemisch disrotatorisch zum bicyclischen Carbanion B^- um; die konrotatorische, thermische Rückreaktion ist konzertiert nicht möglich. Im Falle der reduzierten Spezies B oder B' ist diese Rückreaktion "halberlaubt" oder erlaubt. Damit bieten sich diese Verbindungen auch als Modell einer lichtinduzierten Elektronenpumpe an. Der Kreisprozeß läuft allerdings - im Vergleich zum Pentadienylum-System - in entgegengesetzter Richtung ab, da jetzt das Symmetrieverbot der Rückreaktion des Bicyclus zum Monocyclus nicht durch Reduktion, sondern durch Oxidation gelockert bzw. gebrochen wird. Diese Pumpe wird, im Gegensatz zu der in Abschnitt 2.1 betrachteten, im folgenden als "inverse" Pumpe bezeichnet. Die Abbildung 2.9 verdeutlicht diesen Kreisprozeß und zeigt beim Vergleich mit Abb. 2.3 Gemeinsamkeiten und Unterschiede der beiden verschiedenen

Arten von Kreisprozessen. In beiden Fällen wird das (in der Abbildung rechts) eingesetzte schwache Reduktionsmittel R^- ersetzt durch das (in der Abbildung links) erzeugte starke Reduktionsmittel S^- . In Abb. 2.3 aber wird die symmetrieverbotene Rückreaktion $M^+ \longrightarrow B^+$ durch Reduktion, in Abb. 2.9 wird die symmetrieverbotene Rückreaktion $B^- \longrightarrow M^-$ durch Oxidation gelockert respektive aufgehoben. Wesentlich ist jetzt aber bei dieser inversen Pumpe, daß das bicyclische Anion B^- bzw. das bicyclische Radikal $B^\cdot$ ein stärkeres Reduktionsmittel darstellt als die entsprechenden Monocyclen. Das HOMO im bicyclischen Anion bzw. das SOMO im bicyclischen Radikal muß also energetisch höher liegen als in den entsprechenden Monocyclen.

Dies ist bei der unsubstituierten Verbindung nicht der Fall, da die beiden HOMO's (im Sinne des HMO-Modells) nichtbindende Orbitale darstellen und damit bei Vernachlässigung möglicher unterschiedlicher hyperkonjugativer Wechselwirkungen energiegleich sind.

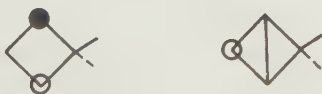
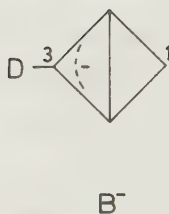


Abb. 2.8: LUMO des unsubstituierten Mono- (M^+) und Bicyclus (B^+) des cyclischen Allylsystems

Beim Einsatz geeigneter Substituenten allerdings ist wieder leicht ein Anheben des HOMO's in B^- und/oder ein Absenken des HOMO's in M^- möglich:



Akzeptoren in Position 2 und 4 senken das HOMO im Monocyclus M^- ab, ohne - wieder hyperkonjugative Einflüsse in diesem qualitativen Modell vernachlässigt - das HOMO im Bicyclus B^- , ohne merkliche Koeffizientendichte an diesen Positionen, zu beeinflussen.

Ein Donor in Position 3 hingegen hat keinen Einfluß auf das HOMO im Monocyclus M^- ohne Koeffizientendichte an dieser Position, hebt aber das carbanionische p-Orbital im Bicyclus B^- energetisch deutlich an.

Damit ist folgender Kreisprozeß vorstellbar (vergl. Abb. 2.9): der Monocyclus M^- wird photochemisch zu B^- mit energetisch hohem HOMO bicyclisiert (vergl. Abb. 2.10). B^- gibt folglich sehr leicht ein Elektron unter Bildung von $B\cdot$ oder zwei Elektronen unter Bildung von B^+ ab. $B\cdot$ bzw. B^+ öffnet nun "halberlaubt" oder erlaubt zu $M\cdot$ oder M^+ , die ihrerseits aufgrund des energetisch tief liegenden SOMO's bzw. LUMO's nun leicht wieder vom schwachen Reduktionsmittel R^- zu M^- reduziert werden können und dann erneut den Kreisprozeß durchlaufen.

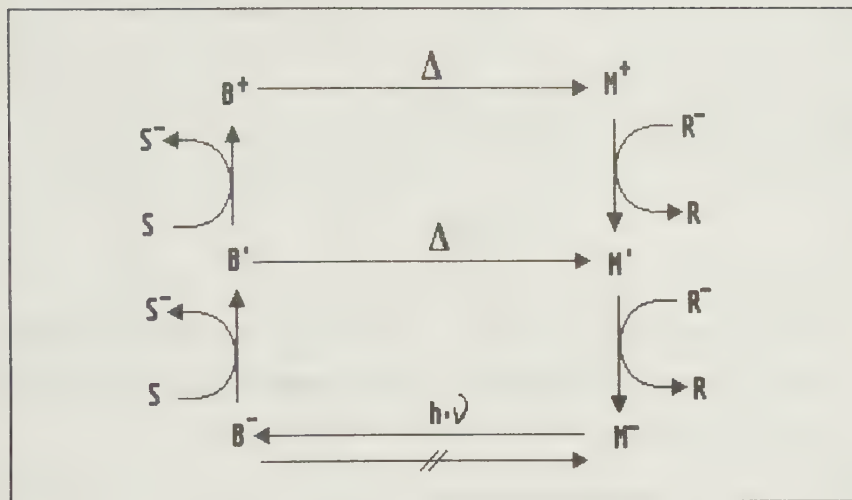
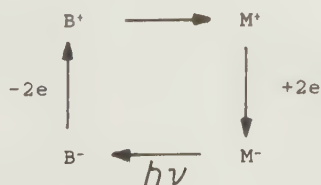


Abb. 2.9: Kreisprozeß der inversen Elektronenpumpe
 R: schwaches Reduktionsmittel
 S: starkes Reduktionsmittel

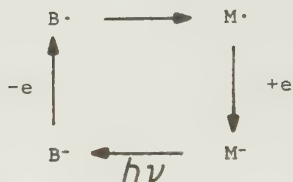
Bei der inversen Elektronenpumpe kann nun wieder - ähnlich der "normalen" Elektronenpumpe - der Kreisprozeß in Abb. 2.9

- entweder insgesamt durchlaufen werden, also:



Dies wird immer dann der Fall sein, wenn das aus B^- gebildete Radikal $B^\cdot$ nicht zu $M^\cdot$ umlagert, sondern leichter zu B^+ weiter oxidiert wird. B^+ lagert dann zu M^+ um, welches wieder zu M^- reduziert werden kann.

- oder es wird nur der untere Teilprozeß durchlaufen, also:



Dies wird immer dann der Fall sein, wenn das aus B^- gebildete Radikal $\text{B}^\bullet$ sehr viel schneller zum $\text{M}^\bullet$ umlagert als es unter den gegebenen Bedingungen zu B^+ weiter oxidiert wird.

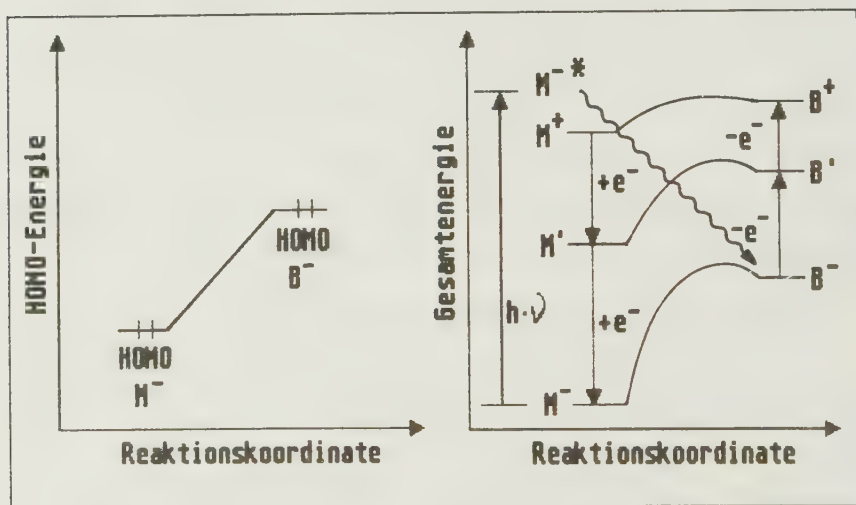


Abb. 2.10: Energien der inversen Elektronenpumpe

Folgende Bedingungen gelten somit für den inversen Kreisprozeß (vergl. Abb. 2.9 und 2.10):

- das HOMO des Bicyclus B^- liegt energetisch höher als das des Monocyclus M^- .

- die disrotatorische Bicyclisierung des Anions M^- ist photochemisch erlaubt und findet somit statt.
- die thermische Öffnung des Bicyclus B^- kann aus sterischen Gründen nur disrotatorisch ablaufen und ist damit symmetrieverboten.
- die Rückreaktion des Radikals $M^\cdot$ ist disrotatorisch "teilerlaubt".
- die disrotatorische Rückreaktion des Kations M^+ ist erlaubt.

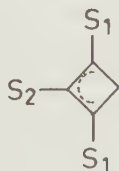
Zur semi-empirischen Nachprüfung der in den Abschnitten 2.2.1 und 2.2.2 entwickelten qualitativen Vorstellungen wurden zur Konzipierung optimaler Kandidaten für die mögliche experimentelle Realisierung einer lichtinduzierten Elektronenpumpe MNDO-Rechnungen - ähnlich den bereits für das Cyclohexadienylsystem⁵⁾ beschriebenen - für das Pentadienylsystem gemäß Abschnitt 2.2.1 mit $X = -CH_2-CH_2-$ als chemisch realistischen Kandidaten, und für das cyclische Allylsystem als chemisch weniger realistischen Kandidaten gemäß Abschnitt 2.2.2 mit $X = -CH_2-$ als Modellsystem zum Austesten der Substituenteneffekte durchgeführt. Besonderes Interesse galt dabei der Frage, inwieweit geeignete Substitutionsmuster das Redoxverhalten im Sinne des Modells positiv zu beeinflussen vermögen, ohne aber die Thermodynamik im Sinne des Modelles zu negativ zu beeinflussen. Deshalb interessierte bei diesen Rechnungen die Gesamtenergie der mono- und bicyclischen Kationen, Anionen und Radikale sowie die energetische Lage der jeweiligen HOMO's, SOMO's bzw. LUMO's als Funktion verschiedener Substituenten. Im Rahmen der MNDO-Näherung sollten zumindest halbquantitative Aussagen über den Einfluß dieser Substituenten auf die Gleichgewichtslage einerseits und auf das Redoxverhalten andererseits möglich sein. Andere aus den Rechnungen erhältliche Größen wie Elektronendichten, Dipolmomente, Orbitalkoeffizienten und dergleichen interessieren in diesem Zusammenhang nicht und werden deshalb im folgenden auch nicht mitgeteilt.

Um Aussagen über den Einfluß von Geometrieänderungen auf den Oxidations- bzw. Reduktionsprozeß machen zu können, wird dieser Prozeß in zwei Einzelschritte aufgeteilt:

- Population/Depopulation eines Grenzorbitals mit einem Elektron, wobei aber die Geometrie der reduzierten/oxidierten Verbindung beibehalten wird. Dieser Übergang wird nachfolgend als vertikaler Übergang bezeichnet.
- anschließende Relaxation in die optimierte Geometrie der oxidierten/reduzierten Verbindung.

3.1 Das cyclische Allylsystem

Ziel dieser Rechnungen war weniger, einen realistischen und aussichtsreichen Kandidaten für das Modell der inversen Elektronenpumpe zu konzipieren, als vielmehr den Einfluß einiger Substituenten an einem möglichst einfachen Modell (d. h. an einem kleinen Modell mit wenigen konformellen Freiheitsgraden) mit möglichst wenig Rechenzeit und größtmöglicher Transparenz auszuwerten. Als Modelldonor wurde die NH_2 -Gruppe und als Modellakzeptor die CN -Gruppe benutzt. Darüber hinaus wurde als schwacher Akzeptor zum einen und als guter Radikalstabilisator zum anderen die Phenylgruppe untersucht.



<u>10:</u>	$\text{S}_1 = \text{H}$	$\text{S}_2 = \text{H}$
<u>11:</u>	$\text{S}_1 = \text{CN}$	$\text{S}_2 = \text{H}$
<u>12:</u>	$\text{S}_1 = \text{H}$	$\text{S}_2 = \text{NH}_2$
<u>13:</u>	$\text{S}_1 = \text{CN}$	$\text{S}_2 = \text{NH}_2$
<u>14:</u>	$\text{S}_1 = \emptyset$	$\text{S}_2 = \text{H}$

3.1.1 Strukturen und Relaxationsenergien für Mono- und

Bicyclus

Die Abb. 3.1 - 3.5 zeigen die MNDO-totaloptimierten Strukturen für mono- und bicyclische Kationen, Radikale und Anionen der Systeme [10] - [14], wobei eine zweifache Darstellung gewählt wurde: zum einen wurden die Kohlenstoffatome 1,2 und 4 des Monocyclus und Bicyclus (zur Nummerierung vergl. S. 16) in die Papierebene gelegt, und zum anderen wurde beim Monocyclus die Molekülebene und beim Bicyclus die beiden Dreiringe senkrecht zur Papierebene angeordnet, damit die Hybridisierung am N-Atom der NH_2 -Gruppe und am ungesättigten C-Atom 3 im Bicyclus einigermaßen gut zu erkennen ist.

Die angegebene Bezifferung des Gerüstes wird auch bei den substituierten Systemen beibehalten, um eine einheitliche Nummerierung aller Systeme zu gewährleisten. Die grafischen Darstellungen wurden mit dem im Rahmen dieser Arbeit erstellten und in Kapitel 4 beschriebenen Programm "ChemGraf" auf einem Rechner der Atari ST-Serie erstellt.

In keinem der von uns untersuchten Fälle konnten wir das bicyclische Kation als lokales Minimum auf der MNDO-Energiehyperfläche lokalisieren; die Versuche, das bicyclische Kation zu optimieren, führten jeweils zum monocyclischen optimierten Kation. Zumindest in der MNDO-Rechnung ist offensichtlich die thermisch symmetrieerlaubte, elektrocyclische Öffnung des extrem ringgespannten Kations zum monocyclischen Kation energetisch so begünstigt, daß kein lokales Minimum vorliegt.

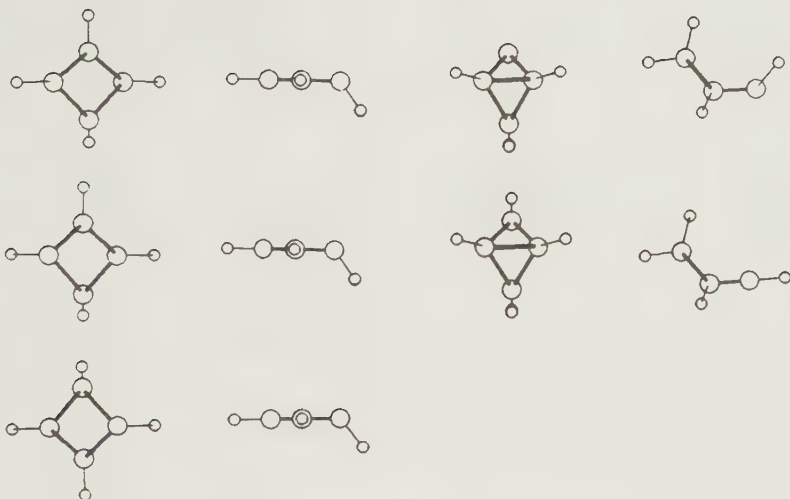


Abb. 3.1: MNDO-Optimierte Geometrien der Mono- und Bicyclen des Systems [10]
 Oben: Anion, Mitte: Radikal, Unten: Kation

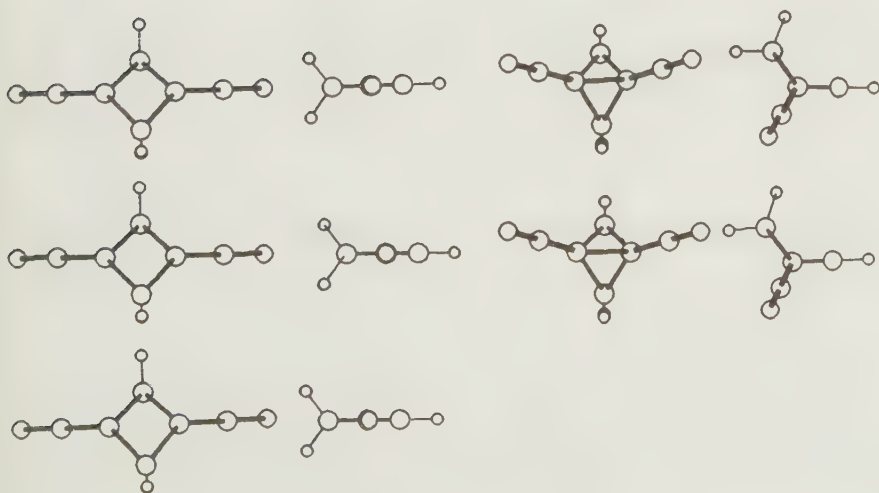


Abb. 3.2: MNDO-Optimierte Geometrien der Mono- und Bicyclen des Systems [11]
 Oben: Anion, Mitte: Radikal, Unten: Kation

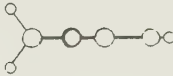
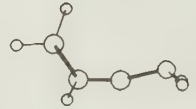
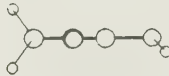
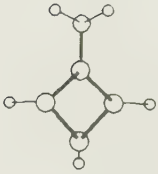
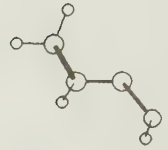
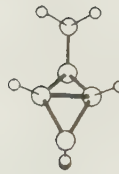
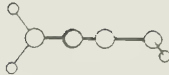
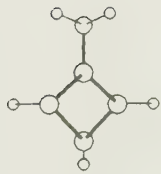


Abb. 3.3: MNDO-Optimierte Geometrien der Mono- und Bicyclen des Systems [12]
Oben: Anion, Mitte: Radikal, Unten: Kation

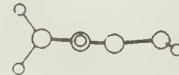
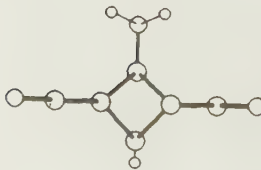
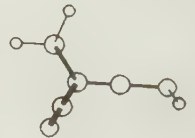
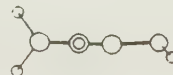
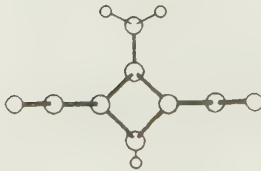
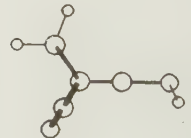
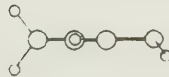
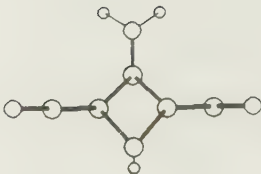


Abb. 3.4: MNDO-Optimierte Geometrien der Mono- und Bicyclen des Systems [13]
Oben: Anion, Mitte: Radikal, Unten: Kation

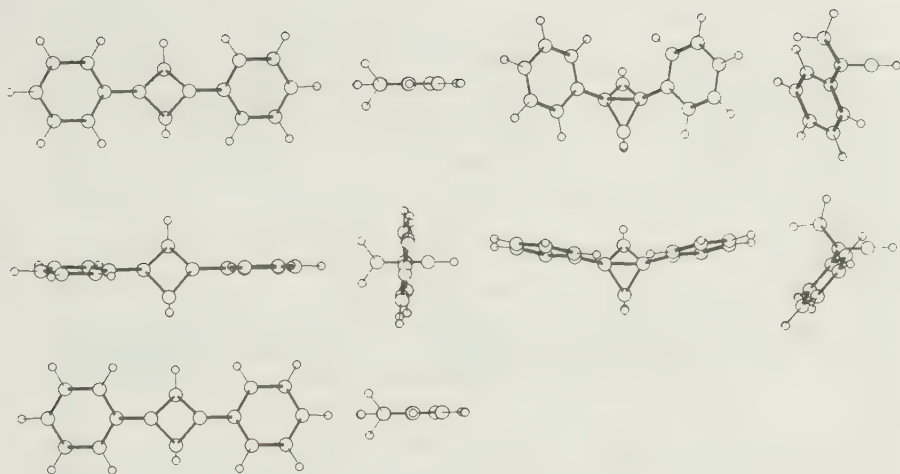
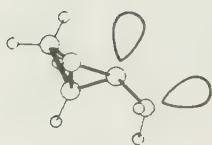
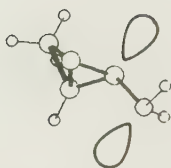


Abb. 3.5: MNDO-Optimierte Geometrien der Mono- und Bicyclen des Systems [14]
Oben: Anion, Mitte: Radikal, Unten: Kation

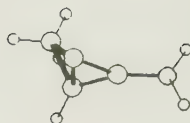
Im bicyclischen Anion [11] mit isoliertem carbanionischem Zentrum weicht die NH_2 -Gruppe der für das Modell notwendigen und gewollten Destabilisierung durch im Vergleich zum bicyclischen Radikal [11] starke Umhybridisierung am C- und N-Atom der destabilisierenden Konjugation weitgehend aus (vergl. Abb. 3.2). Diese synperiplanare Anordnung der beiden Elektronen am Kohlenstoffatom 1 und am Stickstoffatom (Abb. 3.6a) ist offensichtlich die energetisch günstigste. Die dazu alternative, antiperiplanare Anordnung ist bekanntermaßen durch eine stärkere destabilisierende Überlappung der beiden einsamen Elektronenpaare gekennzeichnet (Abb. 3.6b). Die andere Möglichkeit, der Destabilisierung zwischen dem einsamen Elektronenpaar an C-1 und dem einsamen Elektronenpaar am Stickstoff auszuweichen, bestünde darin, daß die NH_2 -Gruppe um 90° aus der Dreiringebene herausdreht (Abb. 3.6c).



a)



b)



c)

Abb. 3.6: a) synperiplanare, b) antiperiplanare Anordnung der freien Elektronenpaare an C-1 und am Stickstoff, c) aus der Ringebene herausgedrehte Aminogruppe.

Diese Anordnung ist durch eine starke (destabilisierende) Wechselwirkung zwischen dem einsamen Elektronenpaar am jetzt sp^2 hybridisierten Stickstoffatom einerseits und dem im Bicyclus extrem hochliegenden, besetzten Walsh-Orbital geeigneter Symmetrie andererseits gekennzeichnet.

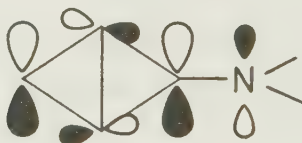
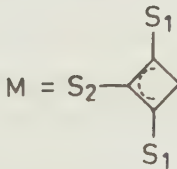
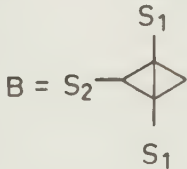


Abb. 3.7: Walsh-Orbitale des Systems [12]

Überraschend wie unerfreulich, weil für das Modell der inversen Elektronenpumpe störend, ist die Tatsache, daß im monocyclischen Radikal [14] die Phenylgruppen völlig aus der Konjugation herausgedreht sind und damit nicht zur gewünschte Stabilisierung dieses monocyclischen Radikals beitragen. Im Gegensatz dazu ist die Konjugation zwischen Phenylgruppen und monocyclischem Kation bzw. Anion [14] eine vollständige. Allerdings beträgt die Ener-

giedifferenz zwischen der in Abb. 3.5 gezeigten stabilsten Konformation des bicyclischen Radikals und der dazu korrespondierenden Struktur mit den beiden Phenylringen in der Konjugationsebene lediglich ca. 2.5 kcal/mol und ist damit bezüglich der numerischen Zuverlässigkeit bereits mit einem Fragezeichen zu versehen und sollte daher nicht allzu ernst genommen werden. In Tab. 3.1 sind die Relaxationsenergien jeweils für die reduzierten monocyclischen und jeweils oxidierten bicyclischen Spezies angegeben.

Tab. 3.1: MNDO-Relaxationsenergien für Mono- und Bicyclus [kcal/mol]

	 M = S₂ — S₁  B = S₂ — S₁		
	[M [•]] ^{a)} → M [•]	[M ⁻] ^{b)} → M ⁻	[B [•]] ^{c)} → B [•]
S ₁ = H, S ₂ = H <u>10</u>	-0.94	-0.66	-13.37
S ₁ = CN, S ₂ = H <u>11</u>	-0.40	-1.17	-1.17
S ₁ = H, S ₂ = NH ₂ <u>12</u>	-2.13	-1.77	-18.25
S ₁ = CN, S ₂ = NH ₂ <u>13</u>	-2.57	-1.64	-3.34
a) in der Geometrie des Kations b) in der Geometrie des Radikals c) in der Geometrie des Anions			

Bei der Oxidation des bicyclischen Anions und der sich daran anschließenden Relaxation des bicyclischen Radikals tritt in den Systemen [10] und [12] ein hochinteressantes Phänomen auf: die

bei der Relaxation des Radikals freiwerdende Relaxationsenergie ist deutlich größer als die Energie, die zur vertikalen Bildung des Radikals aus dem bicyclischen Anion benötigt wird. Die Energie des relaxierten bicyclischen Radikals liegt unter der des bicyclischen Anions. Zumindest die MNDO-Ergebnisse suggerieren hier, daß das bicyclische Anion über eine geringe "Aktivierungsbarriere" (die zur vertikalen Ionisierung von $B^- \longrightarrow B \cdot$ notwendige Energie) exotherm spontan ein Elektron abgibt. Hinweise auf ein derartiges Verhalten, das man als Autoionisation über eine geringe Aktivierungsbarriere bezeichnen müßte, haben wir in der Literatur nicht finden können. Auf die weitere theoretische Untersuchung dieses Phänomens, insbesondere auf die Beantwortung der Frage, inwieweit dieser Effekt auch die besten zur Zeit zur Verfügung stehenden Rechenverfahren überlebt, wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit aus zeitlichen Gründen verzichtet. Derartige Rechnungen mit ausgedehnten Basissätzen einschließlich diffuser Funktionen sind extrem zeitaufwendig. Außerdem liegt diese Frage zu sehr außerhalb der im Rahmen der vorliegenden Dissertation interessierenden Problemstellung. Derartige Untersuchungen werden z. Z. in anderem Zusammenhang durchgeführt. Diese relativ hohe Relaxationsenergie beruht auf starken Änderungen in der Geometrie beim Übergang des gewinkelten Systems des Anions ins planare System des Radikals während der Relaxation, wie Abb. 3.8 am Beispiel [10] zeigt.

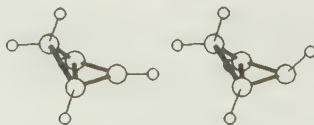
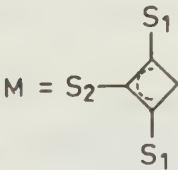
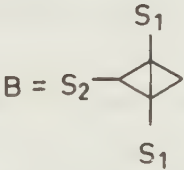


Abb. 3.8: optimierte Geometrien des Bicyclus des Systems [10]
links: Radikal, rechts: Anion

3.1.2 MNDO-berechnete Energien und thermodynamische Gleichgewichte

Die Ergebnisse der MNDO-Rechnungen für die Standardbildungsenthalpien sind in der Tabelle 3.2 zusammengefaßt. Die sich daraus direkt ergebenden Reaktionsenthalpien für die Umlagerung zwischen Monocyclus und Bicyclus, die - jeweils für die gesamte Verbindungsklasse gleiche Reaktionsentropien vorausgesetzt - ein Maß für die Gleichgewichtslage darstellen, sind in Tab. 3.3 dargestellt.

Tab.3.2: MNDO-Standardbildungsenthalpien H_f^M und H_f^B [kcal/mol]:

 M = S₂ -  - S₁  B = S₂ -  - S₁						
	Anion	Radikal	Kation	Anion	Radikal	Kation
S ₁ =H, S ₂ =H <u>10</u>	58.74 59.40 ^{a)}	64.18 65.12 ^{b)}	249.96	114.34	103.16 16.53 ^{c)}	- ^{d)} 284.28 ^{a)}
S ₁ =CN, S ₂ =H <u>11</u>	60.47 61.64 ^{a)}	118.21 118.61 ^{b)}	324.23	147.26	163.40 164.57 ^{c)}	- ^{d)} 363.30 ^{a)}
S ₁ =H, S ₂ =NH ₂ <u>12</u>	52.14 53.91 ^{a)}	60.80 62.93 ^{b)}	245.14	108.16	98.54 117.11 ^{c)}	- ^{d)} 267.58 ^{b)}
S ₁ =CN, S ₂ =NH ₂ <u>13</u>	55.39 57.03 ^{a)}	114.78 117.35 ^{b)}	317.97	144.56	159.10 162.44 ^{c)}	- ^{d)} 340.61 ^{b)}
S ₁ =∅, S ₂ =H <u>14</u>	62.97	105.24	263.17	150.80	150.51	314.82 ^{a)}
a) in der Geometrie des Radikals b) in der Geometrie des Kations c) in der Geometrie des Anions d) öffnet zum Monocyclus						

Für die Gleichgewichtslage der Kationen mußte bei den Bicyclen auf die MNDO-Energie der Kationen mit optimierter Geometrie der jeweiligen bicyclischen Radikale zurückgegriffen werden, da für das bicyclische Kation keine MNDO-Minima gefunden wurden. Da es aber keine Gründe gibt, warum die Struktur des bicyclischen Radikals von der eines hypothetischen bicyclischen Kations stark abweicht, erscheint dieses Vorgehen gerechtfertigt.

Für alle untersuchten Gleichgewichte der Systeme [10] - [14] ist für den anionischen, radikalischen und kationischen Fall der Monocyclus in der MNDO-Rechnung deutlich gegenüber dem Bicyclus bevorzugt. Dies signalisiert die extreme Ringspannung im Bicyclus der Systeme [10] - [14], die von den untersuchten Substituenteneffekten nicht überkompensiert wird.

Die Tatsache, daß im unsubstituierten Falle [10] das anionische Gleichgewicht deutlich weiter auf Seiten des Monocyclus liegt als das kationische, hat zweierlei Gründe: einen realen Grund und einen in der MNDO-Methodik begründeten Artefakt.

Zum Artefakt: die MNDO-Methode mit minimalem, d. h. sehr kleinem Basissatz ohne diffuse Funktionen ergibt in der Regel gute bis sehr gute Ergebnisse für entsprechende neutrale Systeme und vor allem auch für Kationen, aber weniger gute Ergebnisse für Anionen. Anionen werden, bedingt durch das Fehlen diffuser Funktionen, die das "Anwachsen" der Orbitale beim Wechsel vom positiv geladenen oder neutralen System zu negativ geladenen Systemen zu simulieren vermögen, vergleichsweise zu instabil berechnet. Dieser Destabilisierungseffekt in der Rechnung ist umso stärker ausgeprägt, je stärker die negative Ladung lokalisiert ist bzw. umso schwächer ausgeprägt, je stärker die negative

Ladung delokalisiert ist. Mit anderen Worten, der Bicyclus mit im einfachsten Modell einem carbanionischen C-Atom wird in der MNDO-Approximation vergleichsweise stärker destabilisiert als der Monocyclus, bei dem diese negative Ladung auf das Allylsystem verteilt ist.

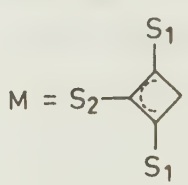
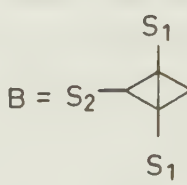
Zum realen Grund: es ist bekannt, daß Drei- und auch Vierringe eine starke hyperkonjugative Stabilisierung von Carbenium-Ionen bewirken. Dies gilt nicht für Carbanionen. Im Bicyclus nun, bei dem die beiden Dreiringe einen Winkel von ca. 125° zueinander bilden, sind damit die sterischen Voraussetzungen für eine wirksame Konjugation zwischen dem Walsh-Orbital geeigneter Symmetrie als Donor und dem unbesetzten p-Orbital des C-Atoms 1 als Akzeptor sehr gut gegeben.



Abb. 3.9: Konjugation zwischen Walsh-Orbital und unbesetztem p-Orbital

Im System [11] ist im Falle des Anions das Gleichgewicht extrem auf Seiten des Monocyclus verschoben. Dies reflektiert die stark stabilisierende konjugative Wechselwirkung der beiden Cyanogruppen mit dem monocyclischen Allylanion, die im bicyclischen Anion fehlt. Das bicyclische Anion wird allenfalls hyperkonjugativ durch die CN-Gruppen stabilisiert. Im Kation fehlt dieser stabilisierende Einfluß durch Konjugation, entsprechend ist die Gleichgewichtslage des Kations größenordnungsmäßig vergleichbar mit der des unsubstituierten Systems.

Tab. 3.3: MNDO-Reaktionsenthalpien für die Umlagerung $B \longrightarrow M$
 $\Delta H_f = H_f^M - H_f^B$ [kcal/mol]

 M = S₂  B = S₂			
	Anion	Radikal	Kation
S ₁ = H, S ₂ = H <u>10</u>	-55.60	-38.98	-34.32 ^{a)}
S ₁ = CN, S ₂ = H <u>11</u>	-86.79	-45.19	-39.12 ^{a)}
S ₁ = H, S ₂ = NH ₂ <u>12</u>	-56.02	-38.06	-22.44 ^{a)}
S ₁ = CN, S ₂ = NH ₂ <u>13</u>	-89.17	-44.32	-22.63 ^{a)}
S ₁ = ∅, S ₂ = H <u>14</u>	-87.83	-45.27	-51.82 ^{a)}
a) Bicyclus in der Geometrie des Radikals			

Im System [12] wird das bicyclische Kation durch die Aminogruppe erwartungsgemäß und im Sinne des Modells erwünschtermaßen stabilisiert, während der Einfluß der Aminogruppe auf das monocyclische Kation im qualitativen Modell zumindest vernachlässigbar ist. Dies ist die Ursache dafür, daß im Vergleich zum unsubstituierten System [10] die Gleichgewichtslage um ca. 12 kcal/mol relativ zugunsten des Bicyclus verschoben wird. Das bicyclische Kation ist von den hier untersuchten Kationen das einzige, bei dem möglicherweise die Annahme, daß sich das hypothetische bicyclische Kation und das bicyclische Radikal strukturell kaum unterscheiden dürften, nicht ganz gerechtfertigt ist: es ist durchaus anzunehmen, daß, anders als im bicyclischen Radikal mit mehr oder weniger tetraedrischer Anordnung an der

Aminogruppe, im hypothetischen bicyclischen Kation die Aminogruppe weitgehend in die planare Anordnung eingeht, um die konjugative Wechselwirkung zwischen leerem p-Orbital am Zentrum C-1 und dem freien Elektronenpaar am Stickstoff zu optimieren. Dadurch würde das bicyclische Kation relativ zum hier berechneten Wert zusätzlich noch etwas stabilisiert werden. Im Falle des Anions wäre es im Sinne des Modelles wünschenswert und notwendig, daß eine extreme Destabilisierung des bicyclischen Anions mit vernachlässigbarer Beeinflussung des monocyclischen Anions durch die NH_2 -Gruppe eintritt. Wie bereits im Zusammenhang mit den Strukturen des amino-substituierten Systems erwähnt, weicht nun aber die Aminogruppe dieser starken destabilisierenden Konjugation mit dem carbanionischen Zentrum im Bicyclus durch starke Umhybridisierung weitgehend aus. Damit ist die Überlappung und damit auch die Destabilisierung zwischen dem carbanionischen freien Elektronenpaar und dem freien Elektronenpaar am Stickstoff nur noch minimal: die Gleichgewichtslage ist praktisch identisch mit der des unsubstituierten Systems [10].

Die Gleichgewichtslagen für das System [13] fügen sich nahtlos in die bisher diskutierten ein: im anionischen Falle findet man praktisch identische Gleichgewichtslagen wie im Falle [11], da jetzt zwar die Cyanogruppe wie in [11] zum Zuge kommt, nicht aber die Aminogruppe, die, wie im System [12] eben diskutiert, der erhofften destabilisierenden Wirkung im bicyclischen Anion durch starke Umhybridisierung entkommen kann. Die Gleichgewichtslage des Kations [13] stimmt mit der des Systems [12] überein, da im Kation die Cyanosubstituenten keinen Einfluß haben, jetzt aber die NH_2 -Gruppe voll, wie im Kation [12], den Bicyclus stabilisiert.

Die Stabilisierung der negativen Ladung durch die Phenylgruppe im System [14] zeigt sich darin, daß das Gleichgewicht im anionischen Falle um ca. 33 kcal/mol stärker zugunsten des Monocyclus verschoben ist als im unsubstituierten Fall [10]. Im kationischen Falle beträgt der analoge Wert lediglich 16 kcal/mol und reflektiert damit die im Vergleich zur Akzeptoreigenschaft weniger gute Donoreigenschaft der Phenylgruppen. Für das radikalische System [14] ist die Gleichgewichtslage größenordnungsmäßig vergleichbar mit dem unsubstituierten System [10]. Dies reflektiert die oben bereits mitgeteilte Tatsache, daß, anders als im monocyclischen Anion und Kation, im monocyclischen Radikal die beiden Phenylringe aus der Konjugation mit dem Allylradikal völlig herausgedreht sind und nichts zu dessen Stabilisierung beitragen.

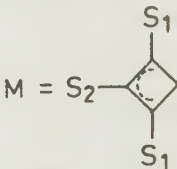
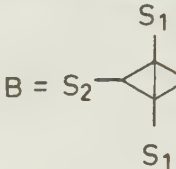
3.1.3 Orbitalenergien und Redoxpotentiale

In Tab. 3.4 sind die Orbitalenergien der Systeme [10] - [14] aufgeführt. Die berechneten Werte entsprechen den Erwartungen aufgrund der qualitativen Überlegungen.

Im unsubstituierten Fall [10] besitzen die monocyclischen und bicyclischen Systeme im Rahmen der MNDO-Näherung identische bis sehr ähnliche HOMO-, SOMO- und LUMO-Energien. Die Einführung zweier Cyanogruppen senkt im Vergleich zum unsubstituierten System [10] im System [11] die Energie grundsätzlich von HOMO, SOMO und LUMO im Monocyclus wie im Bicyclus ab. Am stärksten allerdings ist diese Absenkung - erwartungsgemäß - im anionischen Monocyclus. Im anionischen Monocyclus wirken zwei, in den anderen Systemen im wesentlichen ein Faktor zur Energieabsenkung der in Tab. 3.4 diskutierten Orbitale. Zum einen wirkt die Cyanogruppe nicht nur konjugativ direkt mit dem Monocyclus, sondern auch noch hyperkonjugativ mit den σ -Orbitalen im Monocyclus wie auch im Bicyclus, wodurch insgesamt die Energie dieser Orbitale abgesenkt wird. Dies wirkt sich im SCF-Verfahren auch auf die π -Orbitale im Monocyclus bzw. das p-Orbital im Bicyclus aus.

Bei der Einführung der NH_2 -Gruppe wird erwartungsgemäß das LUMO im bicyclischen Kation energetisch angehoben, während der Effekt auf das bicyclische Anion vernachlässigbar ist, da ja durch radikale Umhybridisierung die Aminogruppe der von uns gewollten und gewünschten Destabilisierung des Anions respektive der energetischen Anhebung des HOMO ausweicht. Der Einfluß auf die Grenzorbitale im Monocyclus ist erwartungsgemäß vernachlässigbar gering, da das nicht-bindende Orbital an der Stelle der NH_2 -Substitution keinen Koeffizienten hat.

Tab.3.4: Orbitalenergien des cyclischen Allylsystems [eV]:

 M = S₂  B = S₂						
	Anion HOMO	Radikal SOMO	Kation LUMO	Anion HOMO	Radikal SOMO	Kation LUMO
S ₁ =H, S ₂ =H <u>10</u>	-0.53 -0.61 ^{a)}	-4.10 -4.21 ^{b)}	-7.77	-0.56	-3.57 -4.70 ^{c)}	- ^{d)} -7.41 ^{a)}
S ₁ =CN, S ₂ =H <u>11</u>	-2.96 -3.13 ^{a)}	-5.70 -5.68 ^{b)}	-8.51	-1.42	-4.69 -4.82 ^{c)}	- ^{d)} -7.90 ^{a)}
S ₁ =H, S ₂ =NH ₂ <u>12</u>	-0.77 -0.76 ^{a)}	-4.20 -4.04 ^{b)}	-7.52	-0.89	-3.30 -4.46 ^{c)}	- ^{d)} -6.43 ^{b)}
S ₁ =CN, S ₂ =NH ₂ <u>13</u>	-3.08 -3.26 ^{a)}	-5.70 -5.52 ^{b)}	-8.24	-1.47	-4.14 -4.51 ^{c)}	- ^{d)} -6.74 ^{b)}
S ₁ =∅, S ₂ =H <u>14</u>	-2.51	-4.25	-6.19	-1.06	-3.41	-6.29 ^{a)}
a) in der Geometrie des Radikals b) in der Geometrie des Kations c) in der Geometrie des Anions d) öffnet zum Monocyclus						

Der Vergleich der Grenzorbital-Energien zwischen [13] einerseits und [12] und [11] andererseits zeigt völlig analoge Verhältnisse, wie sie auch bereits für die Gleichgewichtslagen des Systems [13] im Vergleich zu [12] und [11] festgestellt wurden: die Cyano-Gruppen wirken auf das monocyclische System [13], während die NH₂-Gruppe auf den Monocyclus [13] praktisch keine Wirkung zeigt, so daß die für [13] gefundenen Grenzorbital-Energien im Monocyclus weitgehend mit den für das System [11] berechneten übereinstimmen. Im Bicyclus ist die HOMO-Energie des Anions von [13] praktisch identisch mit der von [11], da die NH₂-Gruppe, wie bereits mehrfach diskutiert, der destabilisierenden Wechselwir-

kung mit dem carbanionischen Zentrum, das im wesentlichen dieses HOMO repräsentiert, durch entsprechende Umhybridisierung weitgehend ausweichen kann. Lediglich im Falle des monocyclischen Kations, bei dem die konjugative Wechselwirkung zwischen der Amino-Gruppe und dem Carbeniumion stabilisierend, d.h. LUMO-anhebend ist, ist die Energie des bicyclischen LUMO's in [13] im Vergleich zu der in [11] wünschgemäß deutlich angehoben.

Im System [14] werden im Vergleich zu [10] das HOMO im Anion um etwa 2 eV abgesenkt und das LUMO um ca. 1.6 eV angehoben. Ersteres demonstriert den vergleichsweise stärkeren Akzeptor-Charakter der Phenylgruppe gegenüber dem Carbanion, letzteres den vergleichsweise etwas geringeren Donor-Charakter der Phenylgruppe gegenüber dem Allylkation - eine Tatsache, auf die auch bereits die Gleichgewichtslagen des Systems [14] hinweisen. Das SOMO des radikalischen Monocyclus [14] ist praktisch identisch mit dem im unsubstituierten System [10]. Die Ursache dafür liegt in dem Herausdrehen der beiden Phenylreste aus der Konjugationsebene. Das Absenken der Energie des HOMO's im bicyclischen Anion [14] im Vergleich zum bicyclischen Anion [10] bzw. das Anheben des LUMO's im bicyclischen Kation [14] im Vergleich zu [10] durch die beiden Phenylringe ist durch hyperkonjugative Wechselwirkung mit den energetisch sehr hoch liegenden Walsh-Orbitalen des Bicyclo-[1.1.0]-Systems zu erklären.

Beim MNDO-Verfahren ist, wie bei allen SCF-Verfahren, die Energie virtueller Orbitale nicht eindeutig definiert. Deshalb sollte diesen MNDO-Energien der tiefsten unbesetzten Orbitalen auch keine allzu große Bedeutung beigemessen werden. Dennoch zeigte⁸⁾ und zeigt sich auch hier, daß eine brauchbare lineare Korrelation zwischen den MNDO-berechneten LUMO-Energien einerseits und den

MNDO-berechneten Elektronenaffinitäten andererseits, die ja in Zusammenhang mit den Redoxpotentialen stehen, besteht. Diese Elektronenaffinitäten ergeben sich in der Rechnung direkt durch die Differenz der MNDO-berechneten Energie der Ausgangsspezies und der MNDO-berechneten Energie der dazu reduzierten Form in der Geometrie der Ausgangsspezies (vertikaler Übergang). Entsprechend wurden die Ionisierungspotentiale auch nicht nach Koopman's Theorem bestimmt, sondern direkt wieder durch Differenzbildung der MNDO-berechneten Energie der Ausgangsspezies und der dazu korrespondierenden oxidierten Form in der Geometrie der Ausgangsspezies.

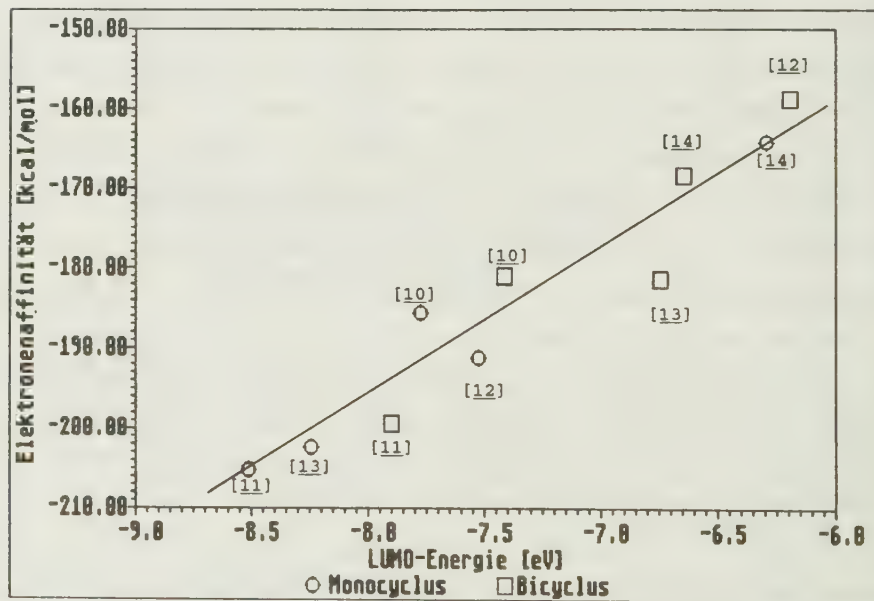


Abb. 3.10: MNDO-berechnete LUMO-Energien und Elektronenaffinitäten der mono- und bicyclischen Kationen [10]-[14]

Tab. 3.5 zeigt die MNDO-berechneten Energiedifferenzen für die uns interessierenden vertikalen Elektronenübergänge, d. h. die Ionisierungsenergien des bicyclischen Anions B⁻ und des Radikals

B $\cdot$ bzw. die Elektronenaffinitäten des monocyclischen Kations M $^+$ und Radikals M $\cdot$. In Abb. 3.10 sind die berechneten Elektronenaffinitäten der monocyclischen und bicyclischen Kationen gegen deren MNDO-berechnete LUMO-Energien aufgetragen. Die Korrelation ist ordentlich (Korrelationskoeffizient = 0.915).

Die Werte der Tab. 3.1 (MNDO-Relaxationsenergien), Tab. 3.2 (MNDO-Standardbildungsenthalpien) bzw. Tab. 3.3 (MNDO-Reaktionsenthalpien) und Tab. 3.5 (MNDO-berechnete Ionisierungsenergien bzw. Elektronenaffinitäten) werden in den Abb. 3.11 - 3.15 in Form des in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Kreisprozesses der inversen Elektronenpumpe grafisch dargestellt.

Tab. 3.5: Energiedifferenzen für vertikale Übergänge der Systeme [10] - [14] (kcal/mol)

	$M = S_2 - \text{[Cyclobutadienyl}] - S_1$ $B = S_2 - \text{[Bicyclobutadienyl]} - S_1$			
	M $^+ \rightarrow M\cdot$	M $\cdot \rightarrow M^-$	B $^- \rightarrow B\cdot$	B $\cdot \rightarrow B^+$
S $_1$ = H, S $_2$ = H 10	-185.8	4.4	3.3	181.1
S $_1$ = CN, S $_2$ = H 11	-205.2	-57.7	17.3	199.9
S $_1$ = H, S $_2$ = NH $_2$ 12	-191.2	-6.9	9.0	168.6
S $_1$ = CN, S $_2$ = NH $_2$ 13	-202.6	-57.8	17.9	181.5
S $_1$ = $\emptyset$, S $_2$ = H 14	-157.9	-42.3	0.7	163.3

Anhand der Abb. 3.11 für den unsubstituierten Grundkörper [10] seien diese Darstellungen etwas genauer beschrieben. Ausgehend

vom monocyclischen Anion M^- (jeweils unten rechts in der Abb.), dessen Energie als Bezugspunkt gleich Null gesetzt wird, findet lichtinduzierte Anregung zum elektronisch angeregten $[M^-]^*$ statt⁹⁾. Die Bicyclisierung dieses elektronisch angeregten, monocyclischen Anions $[M^-]^*$ zum bicyclischen Anion B^- ist durch den horizontalen Wellenpfeil angedeutet. Die durch den senkrechten Pfeil angedeutete vertikale Ionisierung des bicyclischen Anions B^- zum bicyclischen Radikal $[B\cdot]$ beträgt laut MNDO-Rechnung lediglich 3.3 kcal/mol (sehr kleine Energiedifferenzen sind in den Abbildungen nicht maßstabsgerecht dargestellt). Bei der sich anschließenden, durch den gestrichelten Pfeil gekennzeichneten Relaxation zur stabilen Geometrie des bicyclischen Radikals $B\cdot$ werden, wie oben ausführlich diskutiert, über 13 kcal/mol frei. Die wieder durch den vertikalen Pfeil angedeutete, vertikale Ionisierung des relaxierten bicyclischen Radikal $B\cdot$ zum bicyclischen Kation $[B^+]$ erfordert 181 kcal/mol. Da zumindest in unseren Rechnungen das bicyclische Kation kein lokales Minimum darstellt, ist auch eine Relaxationsenergie des vertikal erzeugten, bicyclischen Kations zu seinem stabilen Minimum nicht definiert. Vielmehr "relaxiert" das vertikal gebildete, bicyclische Kation direkt zum monocyclischen Kation M^+ , d. h., es findet in der Rechnung zumindest ohne intermediäres Durchlaufen eines stabilen bicyclischen Kations B^+ sofort die symmetriererlaubte elektrocyclische Ringöffnung zum Monocyclus statt. Bei dieser wieder durch den gestrichelten Pfeil angedeuteten Umlagerung werden 34.4 kcal/mol frei. Die bei der vertikalen Reduktion des monocyclischen Kations M^+ zum monocyclischen Radikal $[M\cdot]$ freiwerdende Energie (Elektronenaffinität von M^+) beträgt laut MNDO 185.8 kcal/mol. Die wieder durch den gestrichelten Pfeil angedeutete Relaxation von $[M\cdot]$ in seine stabile Geometrie beträgt

weniger als 1 kcal/mol. Bei der vertikalen Reduktion dieses monocyclischen Radikals zum monocyclischen Anion $[M^-]$, die wieder durch einen vertikalen Pfeil angedeutet ist, werden laut MNDO 4.3 kcal/mol frei. Die sich anschließende Relaxation von $[M^-]$ in seine stabile Anordnung ergibt ca. 0.7 kcal/mol. Damit ist der Kreislauf im Sinne der inversen Elektronenpumpe vollständig durchlaufen.

Die MNDO-Ergebnisse zeigen, daß die Ionisierungsenergie für den Übergang $B^- \longrightarrow B^\bullet$ und die Elektronenaffinität für den Übergang $M^\bullet \longrightarrow M^-$ sowie die Ionisierungsenergie für den Übergang $B^\bullet \longrightarrow B^+$ und die Elektronenaffinität für den Übergang $M^+ \longrightarrow M^\bullet$ betragsmäßig praktisch gleich groß sind. Dies entspricht völlig den in Abschnitt 2.2.2 gemachten Überlegungen für das Redoxverhalten dieser Systeme innerhalb des Kreisprozesses im unsubstituierten Grundkörper. Die inverse Elektronenpumpe ist gemäß den Ausführungen in Abschnitt 2.2.2 umso geeigneter, je kleiner die für die Oxidation $B^- \longrightarrow B^\bullet$ bzw. $B^\bullet \longrightarrow B^+$ notwendige Energie (Ionisierungsenergie) und/oder je größer die bei der Reduktion $M^+ \longrightarrow M^\bullet$ bzw. $M^\bullet \longrightarrow M^-$ freiwerdende Energie (Elektronenaffinität) ist. Bildlich formuliert: im rechten Teil des Kreisprozesses müssen die dort gezeigten Absolutwerte der Ionisierungsenergie möglichst klein und im linken Teil müssen die dort gezeigten Absolutwerte der Elektronenaffinität möglichst groß sein. Dies zu erreichen ist die Aufgabe der nun zu diskutierenden Substituenteneinflüsse.

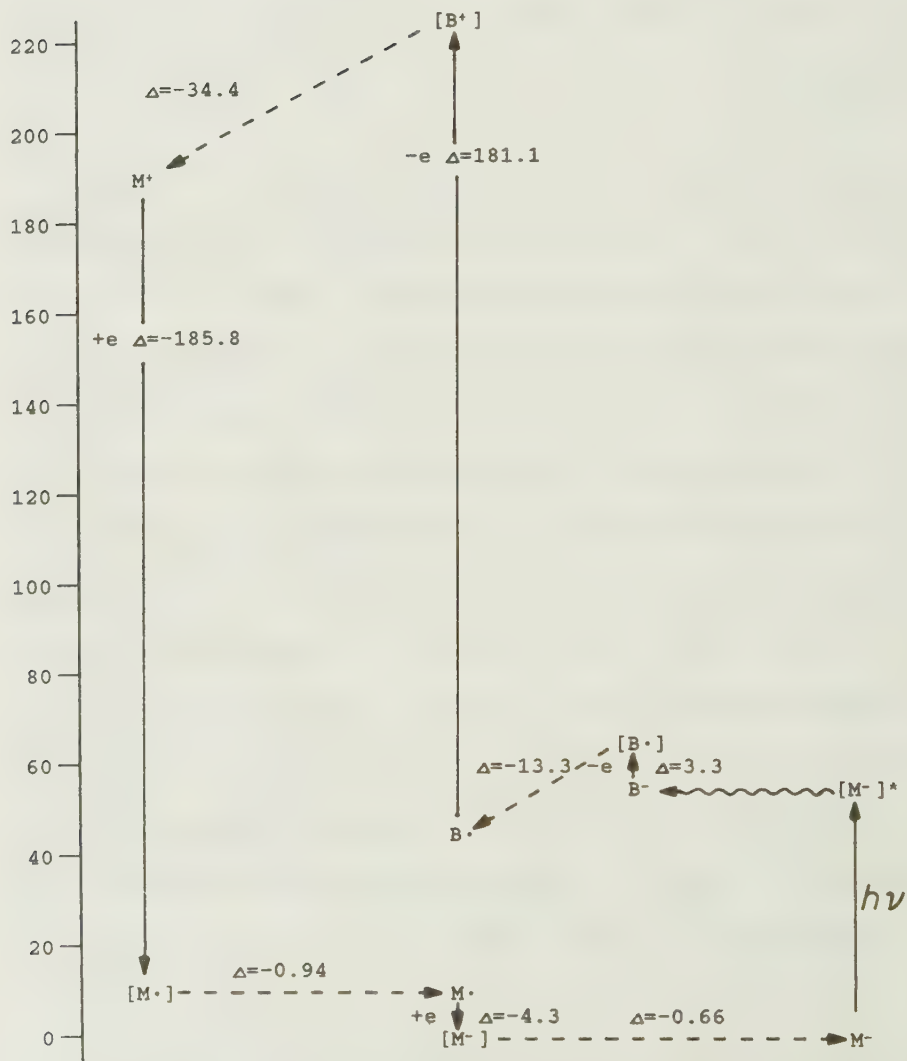
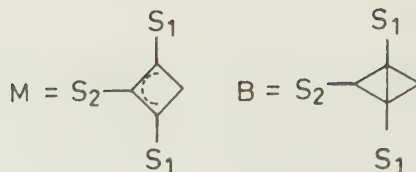


Abb. 3.11: MNDO-Energien des Systems [10] (kcal/mol)
 ($S_1 = H$, $S_2 = H$)

Abb. 3.12 zeigt den Einfluß zweier Cyanogruppen. Da die beiden Cyanogruppen einen geringen stabilisierenden Einfluß auf das bicyclische Anion, aber einen starken stabilisierenden Einfluß auf das monocyclische Anion zeigen, überrascht nicht, daß die bei der Reduktion $M^{\bullet} \longrightarrow M^-$ freiwerdende Energie um ca. 40 kcal/mol größer ist als die bei der korrespondierenden Oxidation $B^- \longrightarrow B^{\bullet}$ aufzubringende Energie. Die Tatsache, daß die bei der Reduktion $M^+ \longrightarrow M^{\bullet}$ freiwerdende Energie praktisch mit der bei der korrespondierenden Oxidation $B^{\bullet} \longrightarrow B^+$ aufzubringenden übereinstimmt, reflektiert die vergleichsweise geringe stabilisierende Wirkung der Cyanogruppen auf Radikale. Zusammengefaßt gilt damit: die untere Hälfte des Kreisprozesses zeigt einen hervorragenden "Wirkungsgrad" des Systemes im Sinne der inversen Elektronenpumpe, die obere Hälfte des Kreisprozesses dagegen ist "kostenneutral", d. h. nicht schädlich.

Abb. 3.13 zeigt den Einfluß der Aminogruppe. Wie bereits oben diskutiert, zeigt die Aminogruppe einen starken stabilisierenden Einfluß auf das bicyclische Kation, weicht aber der erhofften und erwünschten Destabilisierung des bicyclischen Anions durch starke Umhybridisierung aus. Demgemäß ist die für die Oxidation $B^{\bullet} \longrightarrow B^+$ aufzubringende Energie ganz im Sinne des Modells um ca. 22 kcal/mol geringer als die bei der Reduktion $M^+ \longrightarrow M^{\bullet}$ freiwerdende Energie. Im Gegensatz dazu sind die für die Oxidation $B^- \longrightarrow B^{\bullet}$ notwendige Energie und die bei der Reduktion $M^{\bullet} \longrightarrow M^-$ freiwerdende praktisch gleich.

Zusammengefaßt gilt: die obere Hälfte des Systems hat einen ordentlichen Wirkungsgrad, wogegen die untere weder nützlichen noch schädlichen Einfluß zeigt, d. h. das aminosubstituierte System wirkt als inverse Elektronenpumpe nur, wenn der gesamte

Kreisprozeß und nicht nur die untere Hälfte durchlaufen würde, d. h. wenn sichergestellt werden könnte, daß nicht bereits das bicyclische Radikal zum monocyclischen Radikal öffnete.

Abb. 3.14 zeigt den Einfluß zweier Cyano- und einer Aminogruppe. Aufgrund der oben bereits diskutierten Energieverhältnisse ist von vornherein zu erwarten, daß diese Kombination ähnlich wie bei den Gleichgewichtslagen die Vorteile der Cyanosubstituenten und die des NH_2 -Substituenten zusammenfaßt. Dies ist tatsächlich der Fall. Wie in Abb. 3.14 gezeigt, ist die bei der Reduktion $\text{M}^+ \longrightarrow \text{M}^-$ freiwerdende Energie um ca. 40 kcal/mol größer als die bei der korrespondierenden Oxidation $\text{B}^- \longrightarrow \text{B}^+$ notwendige Energie. Ähnlich der Abb. 3.12 ist die bei der Reduktion $\text{M}^+ \longrightarrow \text{M}^-$ freiwerdende Energie um ca. 22 kcal/mol größer als die bei der korrespondierenden Oxidation $\text{B}^- \longrightarrow \text{B}^+$ aufzubringende Energie.

Zusammengefaßt gilt also: die obere Hälfte des Systems hat einen ordentlichen Wirkungsgrad, die untere Hälfte zeigt einen hervorragenden Wirkungsgrad, d. h. beide Teilprozesse und damit der Gesamtkreislauf wie auch der untere Teilprozeß alleine sind sehr gut geeignet als Modell der inversen Elektronenpumpe.

Die Abb. 3.15 zeigt, daß im Falle zweier Phenylsubstituenten im System [14] die untere Hälfte des Kreisprozesses wieder exzellent für das Modell geeignet ist, die obere Hälfte keinen nützlichen aber auch keinen schädlichen Einfluß hat, so daß die untere Hälfte für sich allein oder der Gesamtkreislauf ebenfalls ein geeignetes Modell darstellen sollten.

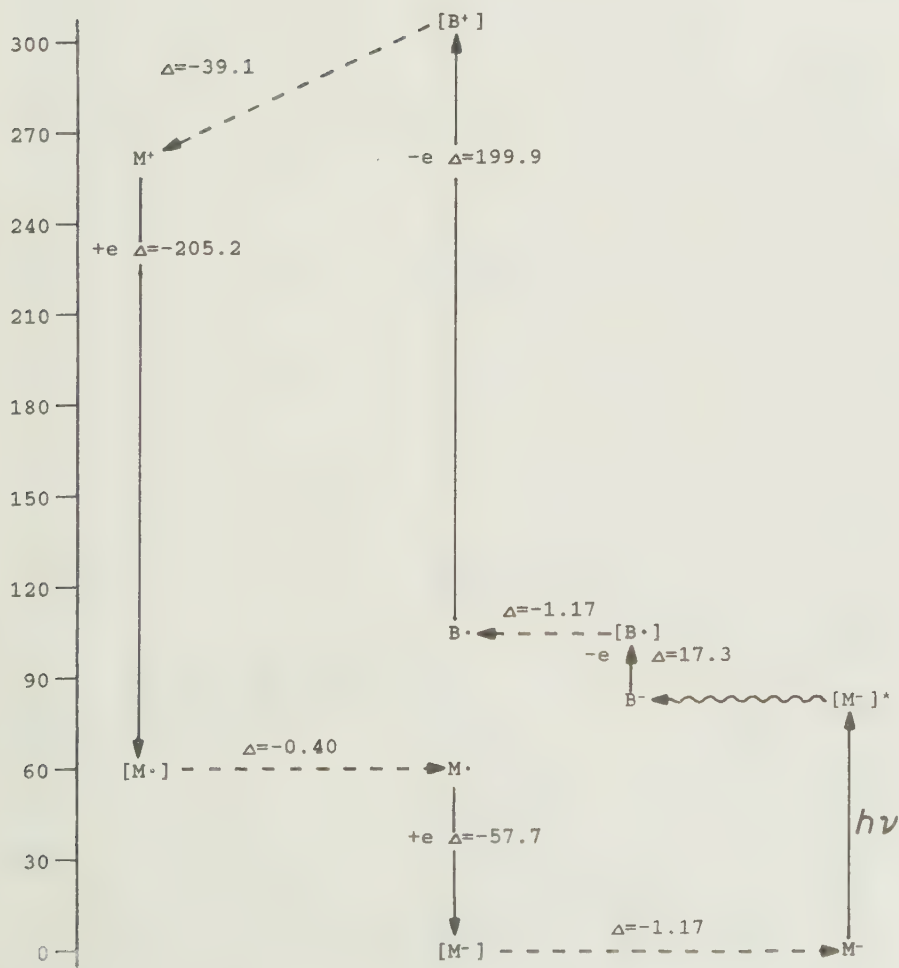
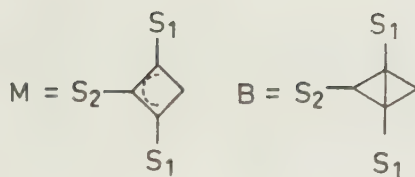


Abb. 3.12: MNDO-Energien des Systems [11] (kcal/mol)
 ($S_1 = CN$, $S_2 = H$)

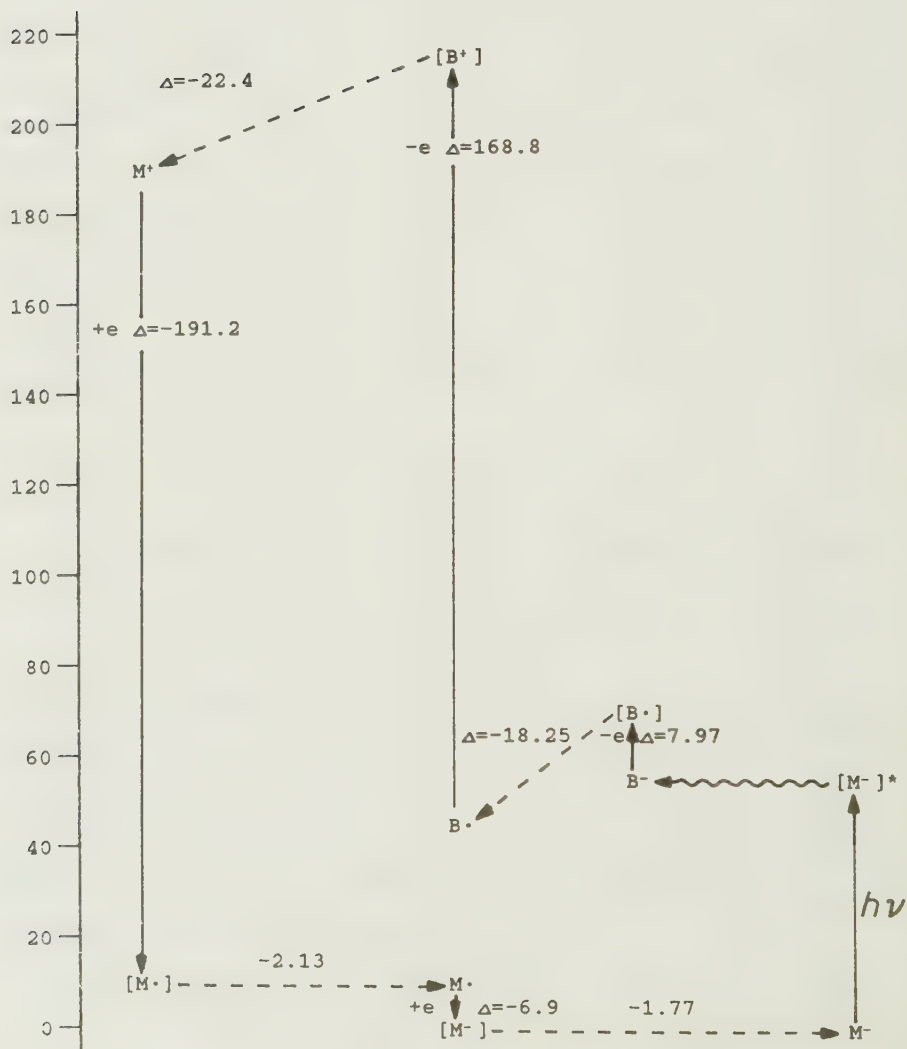
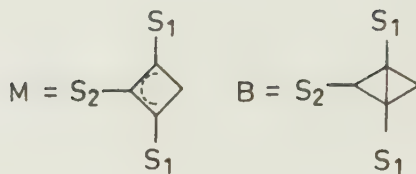


Abb. 3.13: MNDO-Energien des Systems [12] (kcal/mol)
($S_1 = H$, $S_2 = NH_2$)

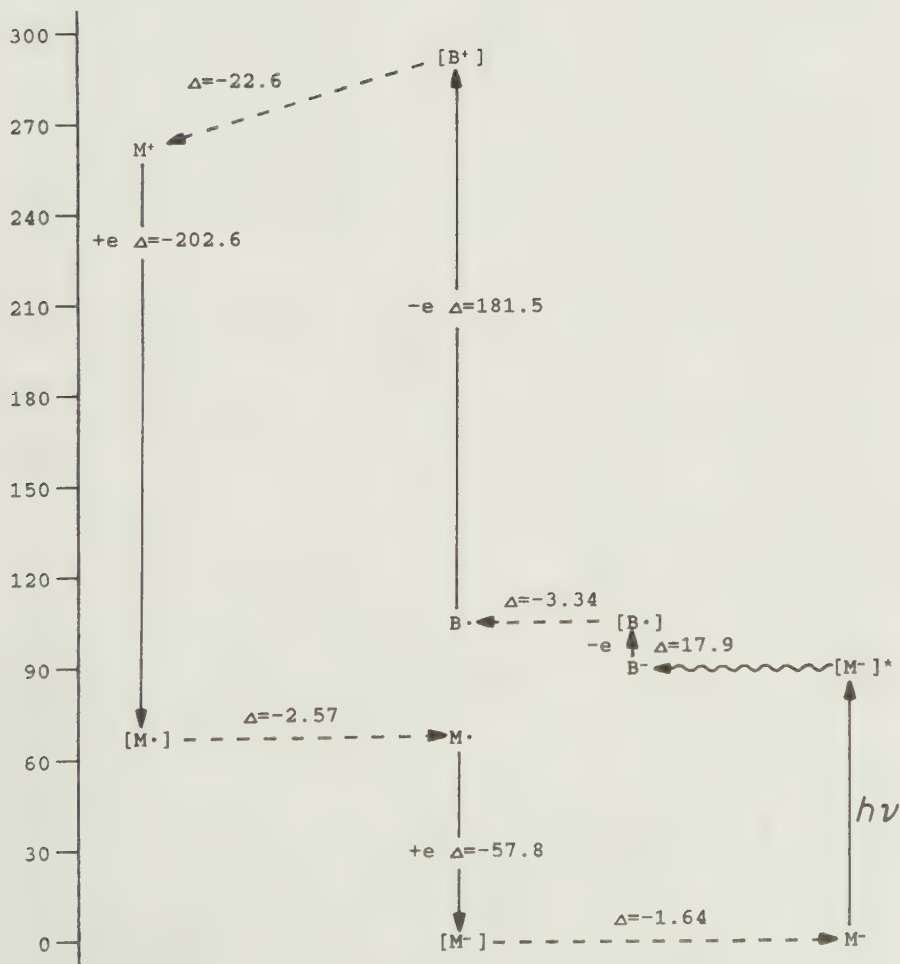
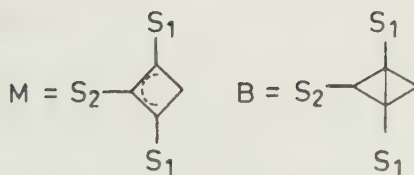


Abb. 3.14: MNDO-Energien des Systems [13] (kcal/mol)
($S_1 = CN$, $S_2 = NH_2$)

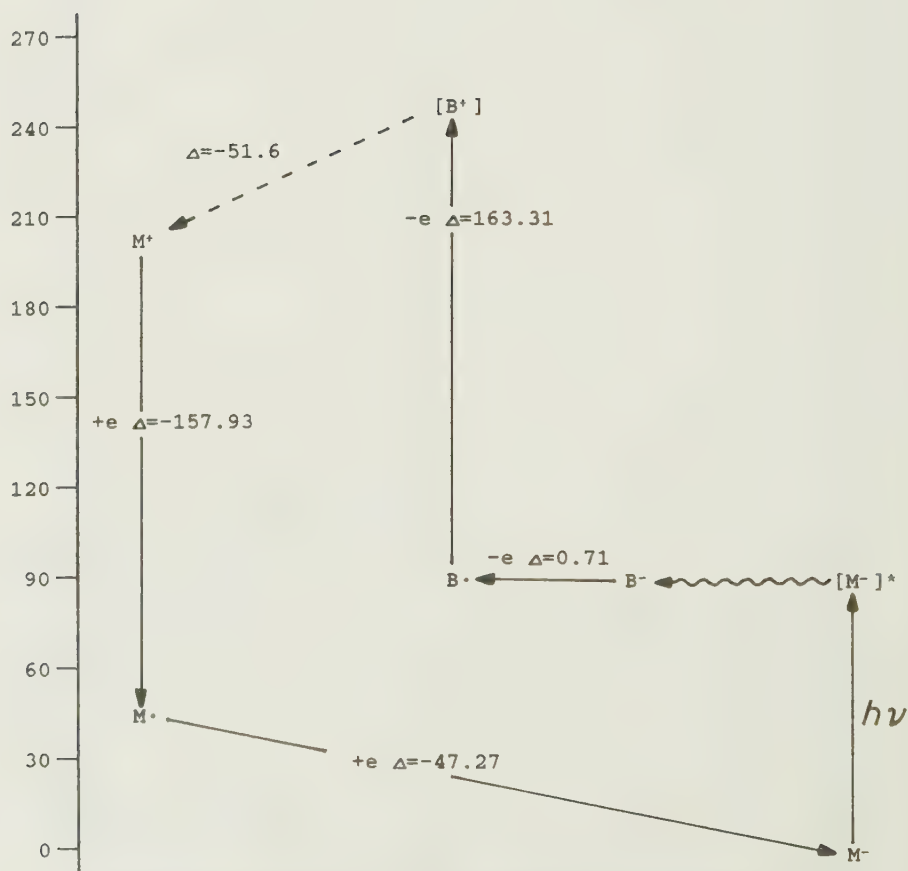
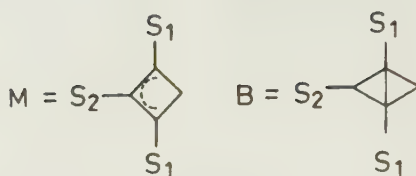
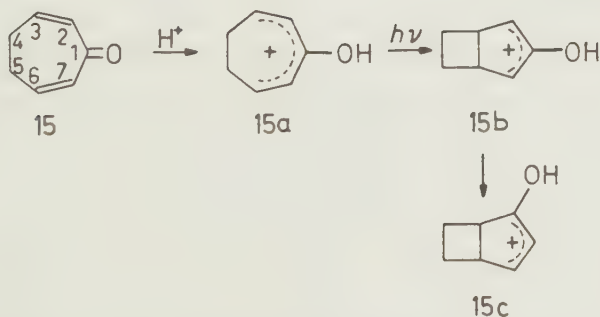


Abb. 3.15: MNDO-Energien des Systems [14] (kcal/mol)
 $(S_1 = \phi, S_2 = H)$

3.2 Das Pentadienyl-System

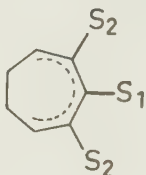
Das durch Protonierung des Cyclohepta-2,6-dienons [15] entstehende monocyclische Kation [15a] kann analog zum Hexadienylumkation photochemisch in den Bicyclus [15b] überführt werden¹⁰⁾. Im Vergleich zum bei der Bicyclisierung des Cyclohexadienylumkations entstehenden Bicyclus besteht [15b] aus einem Fünfring und einem daran ankondensierten Vierring. Dadurch werden, wie bereits oben beschrieben, zum einen die symmetrieverbotene thermische Rückreaktion zu [15a] und zum anderen die Walk-Around-Umlagerung zur möglichen Verbindung [15c] erschwert.



Ein weiterer Vorteil des Systems [15] bzw. [15a] ist, daß ein Donor (die OH-Gruppe) bereits an der für das Modell richtigen Position im Molekül enthalten ist.

Um einerseits den rechnerischen Aufwand zu begrenzen und um andererseits auch nicht zu exotische, MNDO-konzipierte Kandidaten für die experimentellen Untersuchungen zu erhalten, wurde auf die Einführung weiterer Donoren in den Positionen 3 und 6 verzichtet. Als Akzeptoren an den Positionen 2 und 7 wurden zum einen die sterisch anspruchslosen Cyanogruppen benutzt, bei denen aufgrund ihrer Rotationssymmetrie keine zusätzlichen Konformationsisomeren auftreten können. Zum anderen wurde die sterisch anspruchsvolle

Phenylgruppe eingesetzt, bei der aufgrund unterschiedlicher Anordnungsmöglichkeiten des Phenylrings zum π -System zusätzliche Konformationsisomere zu erwarten sind und die ja im Rahmen des Modells als Akzeptor wirkt (vergl. 3.1). Auf diese Weise wurde versucht, die beiden "Enden" des Spektrums möglicher Akzeptoren zu erfassen, um damit zu allgemeinen Aussagen über die Wirkung von Akzeptoren am System zu gelangen. Ein weiterer Grund für die Verwendung der Phenylgruppe ist die Tatsache, daß der Phenylring dafür bekannt ist, Radikale stark zu stabilisieren, und damit für den oberen Kreisprozeß der "normalen" Elektronenpumpe besonders geeignet sein sollte.



- 16: $S_1 = H, \quad S_2 = H$
17: $S_1 = OH, \quad S_2 = H$
18: $S_1 = OH, \quad S_2 = CN$
19: $S_1 = OH, \quad S_2 = \emptyset$

3.2.1 Strukturen und Relaxationsenergien für Mono- und Bicyclus

Die Abb. 3.16 - 3.19 zeigen die MNDO-totaloptimierten Strukturen für mono- und bicyclische Kationen, Radikale und Anionen der Systeme [16] - [19], wobei die Darstellung so gewählt wurde, daß im Falle des Monocyclus die Kohlenstoffatome 1, 3 und 6, im Falle des Bicyclus die Kohlenstoffatome 1, 2 und 7 in der Papierebene liegen (Nummerierung siehe Abschnitt 3.2 in formel 15). Diese grafischen Darstellungen wurden wieder mit dem Programm

"ChemGraf" erstellt. Alle Strukturen zeigen beim Wechsel vom Kation zum Radikal und Anion keine signifikanten Geometrieänderungen in den Kohlenstoffgrundgerüsten. Dies war bereits qualitativ zu erwarten, da bei den eben erwähnten Redoxvorgängen lediglich eine Population bzw. Depopulation des jeweils nicht bindenden Orbitals im monocyclischen Pentadienylsystem bzw. im bicyclischen Allylsystem stattfindet.

In den monocyclischen Kationen [17], [18] und [19] liegt die OH-Gruppe jeweils in der Konjugationsebene und sollte damit ganz im Sinne des Modells das LUMO energetisch anheben.

In monocyclischen Radikalen [17], [18] und [19] liegt diese OH-Gruppe ebenfalls einigermaßen oder vollständig in der Konjugationsebene und kann deren SOMO energetisch anheben.

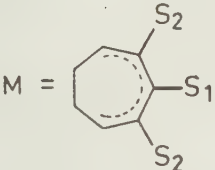
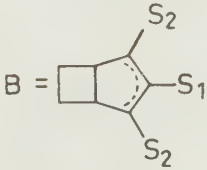
Bei den monocyclischen Anionen [17], [18] und [19] ist die OH-Gruppe weitgehend aus der Konjugationsebene herausgedreht. Die Ursache dafür ist einsichtig: die Konjugation zwischen OH-Gruppe und dem im Anion zweifach besetzten, nicht bindenden Orbital ist - eine der Grundlagen unseres Modells! - destabilisierend. Dieser Destabilisierung weicht die OH-Gruppe - wie analog für die NH₂-Gruppe in [12] gefunden - aus, indem die starke destabilisierende Konjugation der besetzten carbanionischen Orbitale am C-1 mit dem besetzten p-Orbital am O-Atom ersetzt wird durch die viel geringere destabilisierende Konjugation mit dem besetzten, (näherungsweise) sp²-hybridisierten Orbital am O-Atom. Dieser Punkt ist für die weitere Diskussion und die Konzipierung optimaler Kandidaten noch von Bedeutung. Die Tatsache, daß in den monocyclischen Strukturen [19] die Phenylreste mehr oder weniger aus der Konjugationsebene herausgedreht sind, mag zwar überraschend sein, ist aber in unserem Zusammenhang von nur geringem

Interesse, da diese Phenylgruppen im Monocyclus keine Wechselwirkung mit dem für uns wesentlichen, nicht bindenden Orbital zeigen, das an der Stelle dieser Phenylgruppe ja keine Koeffizientendichte aufweist. Enttäuschend allerdings sind die Ergebnisse für das bicyclische Radikal [19]. Während im bicyclischen Kation wie auch im Anion die Phenylgruppen jeweils um etwa 40° aus der Konjugationsebene herausgedreht sind und damit noch eine hinreichende Konjugation im Sinne des Modells zeigen, beträgt dieser Winkel im bicyclischen Radikal ca. 80° . Damit stehen diese beiden Phenylgruppen zur Stabilisierung des bicyclischen Radikals nicht zur Verfügung. Dies steht, wie bereits beim monocyclischen Radikal [14] diskutiert, im Widerspruch zu unseren Erwartungen, denn wir hatten die Phenylgruppe nicht so sehr wegen ihrer vergleichsweise schwachen Akzeptorwirkung eingesetzt, sondern gerade wegen ihrer radikalstabilisierenden Wirkung, um dadurch das bicyclische Radikal besonders zu stabilisieren.

In Tab. 3.6 sind die Relaxationsenergien, d. h. die Energiedifferenzen zwischen der jeweils durch vertikale Oxidation/Reduktion entstandenen Struktur und der dazu korrespondierenden stabilsten Struktur angegeben.

Die Energieänderungen bei der Relaxation sind trivialerweise in den Fällen besonders stark ausgeprägt, wo die Relaxation mit einer vergleichsweise starken Änderung der Struktur, sprich der Anordnung der Liganden, einhergeht. Dies ist besonders eklatant der Fall bei der Relaxation des vertikal aus dem Kation gebildeten bicyclischen Radikals [19], bei dem die Phenylreste um ca. 50° gedreht werden, und bei der Relaxation des aus dem bicyclischen Radikal gebildeten Anions [19], bei dem bei der Relaxation diese Phenylreste wiederum um 50° zurückdrehen.

Tab. 3.6: MNDO-Relaxationsenergien für Mono- und Bicyclus
[kcal/mol]

	 			
	$[M^{\bullet}]^a \longrightarrow M^{\bullet}$	$[M^+]^b \longrightarrow M^+$	$[B^{\bullet}]^c \longrightarrow B^{\bullet}$	$[B^-]^b \longrightarrow B^-$
$S_1 = H, S_2 = H$ <u>16</u>	-0.78	-0.52	-0.35	-0.82
$S_1 = OH, S_2 = H$ <u>17</u>	-3.79	-1.86	-1.02	-0.70
$S_1 = OH, S_2 = CN$ <u>18</u>	-1.99	-1.26	-0.68	-2.34
$S_1 = OH, S_2 = \emptyset$ <u>19</u>	-2.99	-3.63	-6.73	-6.61
a) in der Geometrie des Anions b) in der Geometrie des Radikals c) in der Geometrie des Kations				

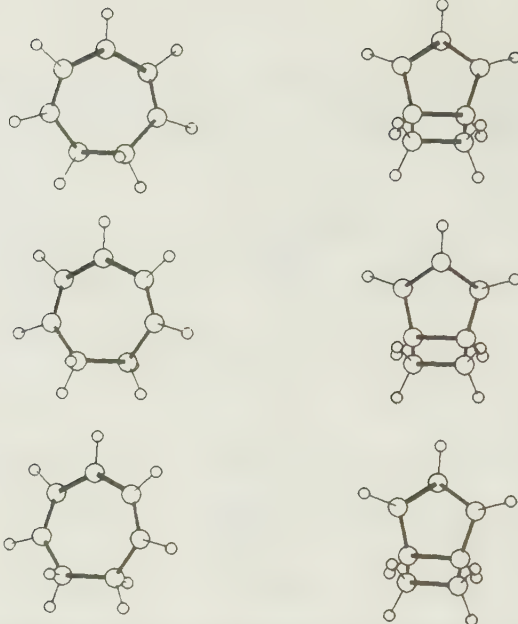


Abb. 3.16: MNDO-Optimierte Geometrien der Mono- und Bicyclen
des Systems [16]
Oben: Anion, Mitte: Radikal, Unten: Kation

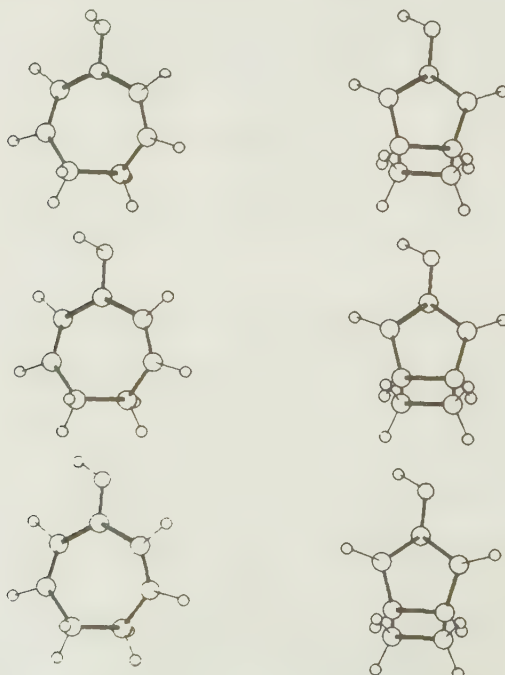


Abb. 3.17: MNDO-Optimierte Geometrien der Mono- und Bicyclen
des Systems [17]
Oben: Anion, Mitte: Radikal, Unten: Kation

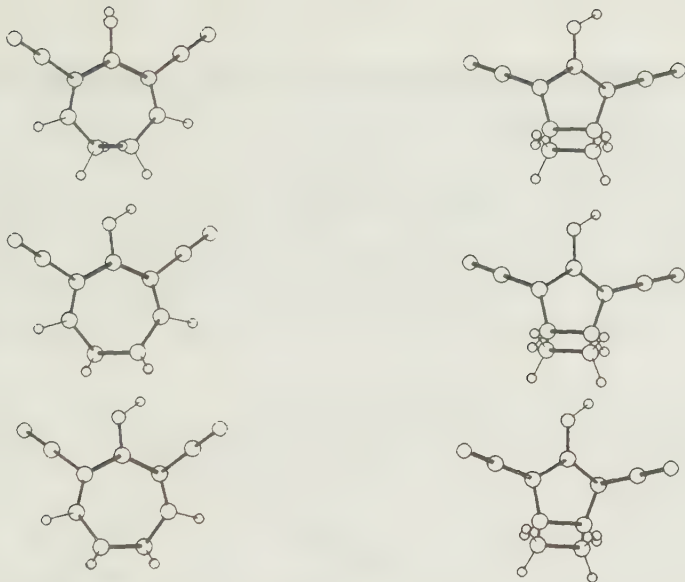


Abb. 3.18: MNDO-Optimierte Geometrien der Mono- und Bicyclen des Systems [18]
Oben: Anion, Mitte: Radikal, Unten: Kation

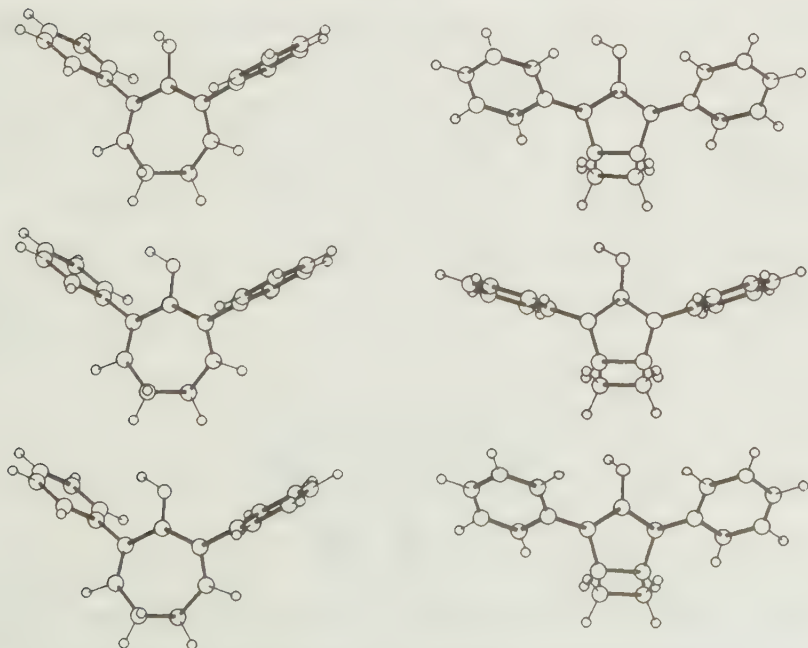
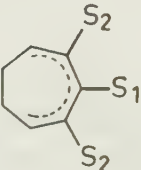
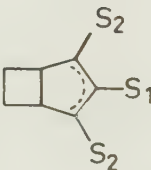


Abb. 3.19: MNDO-Optimierte Geometrien der Mono- und Bicyclen des Systems [19]
Oben: Anion, Mitte: Radikal, Unten: Kation

3.2.2 MNDO-berechnete Energien und thermodynamische Gleichgewichtslagen

Die Ergebnisse der MNDO-Rechnungen für die Standardbildungsenthalpien sind in der Tabelle 3.7 zusammengefaßt. Die aus Tab. 3.7 sich direkt ergebenden Reaktionsenthalpien für die Umlagerung zwischen Monocyclus und Bicyclus sind in Tab. 3.8 aufgelistet.

Tab.3.7: MNDO-Standardbildungsenthalpien H_f^M und H_f^B [kcal/mol]:

 M =  B =						
	Anion	Radikal	Kation	Anion	Radikal	Kation
$S_1=H, S_2=H$ <u>16</u>	3.14	33.36 34.14 ^{a)}	206.30 206.82 ^{b)}	21.88 22.70 ^{b)}	37.48 37.83 ^{c)}	214.78
$S_1=OH, S_2=H$ <u>17</u>	-46.81	-16.02 -12.23 ^{a)}	147.27 149.13 ^{b)}	-32.49 -31.47 ^{b)}	-11.07 -10.37 ^{c)}	169.82
$S_1=OH, S_2=CN$ <u>18</u>	1.31	59.84 61.83 ^{a)}	236.16 237.42 ^{b)}	-18.65 -16.31 ^{b)}	47.15 47.83 ^{c)}	247.13
$S_1=OH, S_2=\emptyset$ <u>19</u>	8.86	+45.74 +48.73 ^{a)}	202.01 205.64 ^{b)}	-7.00 -0.27 ^{b)}	35.60 +42.21 ^{c)}	200.68
a) in der Geometrie des Anions b) in der Geometrie des Radikals c) in der Geometrie des Kations						

Im unsubstituierten System [16] liegt das Gleichgewicht für das Kation wie auch für das Radikal laut MNDO-Rechnungen auf der Seite des Monocyclus. In sehr viel stärkerem Maße ist dies beim Anion der Fall, und zwar aus zwei bereits beim analogen Gleichge-

wicht [15] diskutierten Gründen: einem realen Grund und dem in der MNDO-Methodik begründeten Artefakt.

Zum Artefakt: der Bicyclus mit im einfachsten Modell einer auf drei C-Atomen delokalisierten negativen Ladung wird in der MNDO-Approximation vergleichsweise stärker destabilisiert als der Monocyclus, bei dem diese negative Ladung auf fünf Zentren verteilt ist.

Zum realen Grund: wie der Dreiring im bicyclischen Kation [10] stabilisiert auch der Vierring im bicyclischen Kation [16] das Allylkation, nicht aber das Allylanion. Da im Bicyclus der Vierring mit dem Fünfring einen Winkel von 120° bildet, sind die sterischen Voraussetzungen für eine wirksame Hyperkonjugation zwischen Allylkation (nicht bindendes π -Orbital als Akzeptor) und dem Vierring (die bindenden σ -Orbitale als Donor) zwar nicht optimal, aber dennoch sehr gut gegeben.

Diese sterischen Voraussetzungen für eine Hyperkonjugation zwischen dem Pentadienylkation und der $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ Brücke sind im Monocyclus bei weitem nicht so stark gegeben. Darüber hinaus sind die elektronischen Voraussetzungen im gespannten Vierring (hochliegende σ -Orbitale) für diese Hyperkonjugation sehr viel günstiger als im weniger gespannten $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ -System ("normal"-liegende σ -Orbitale).

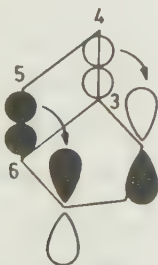


Abb. 3.20: Hyperkonjugation zwischen dem Pentadienylkation und der $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ -Brücke

Diese starke hyperkonjugative Wechselwirkung zwischen den energetisch hochliegenden σ -Orbitalen der beiden Bindungen C3-C4 und C5-C6 im Vierring mit dem Allylkation manifestiert sich deutlich in den Bindungslängen dieser beiden Bindungen. Sie sind um 2 pm länger als die entsprechenden Bindungen im anionischen Bicyclus, wo, wie bereits festgestellt, diese Hyperkonjugation praktisch nicht vorhanden ist (158 pm im Kation, 156 pm im Anion). Aus sterischen wie auch aus elektronischen Gründen ist damit die hyperkonjugative Stabilisierung des Kations im Falle des Bicyclus stärker ausgeprägt als im Falle des Monocyclus, wodurch die Gleichgewichtslage relativ zugunsten des Bicyclus verschoben wird.

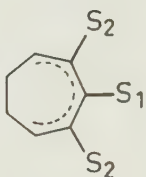
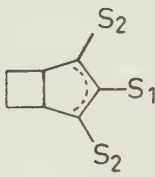
Die Einführung der OH-Gruppe stabilisiert erwartungsgemäß das monocyclische Kation stark gegenüber dem bicyclischen Kation, auf das diese OH-Gruppe, zumindest im Rahmen des qualitativen Modells, keinen Einfluß hat, und verschiebt damit das Gleichgewicht weit zugunsten des Monocyclus. Im Falle des Anions [17] liegt das Gleichgewicht ähnlich wie bei dem unsubstituierten System [16], da die für das Modell günstige und erhoffte Destabilisierung des monocyclischen Anions ausbleibt. Wie bereits oben erwähnt, dreht die OH-Gruppe aus der destabilisierenden Konjugation heraus.

Beim Übergang von [17] zu [18], wo zusätzlich zur OH-Gruppe zwei Cyanogruppen eingeführt werden, werden im anionischen, radikalischen und kationischen Falle im Vergleich zu [17] die Gleichgewichtslage grundsätzlich zugunsten des Bicyclus verschoben und zwar um ca. 34 kcal/mol im anionischen, um ca. 17 kcal/mol im radikalischen und um ca. 12 kcal/mol im kationischen Falle. Ursache dafür sind bei Kation und Anion starke hyperkonjugative Wechselwirkungen zwischen den in der "Papierebene" liegenden π^* -

Orbitalen der Cyanogruppe (als Akzeptoren) und den σ -Orbitalen im Monocyclus bzw. Bicyclus (als Donoren). Im Bicyclus liegen diese σ -Orbitale aufgrund der Walsh-Orbitale im Vierring energetisch deutlich höher als im Monocyclus, wodurch im Bicyclus diese hyperkonjugative Stabilisierung stärker ausgeprägt ist. Zusätzlich zu dieser hyperkonjugativen Stabilisierung des Bicyclus wirkt im anionischen Falle natürlich noch die vom einfachen Modell bereits geforderte, direkte konjugative Stabilisierung des Allylkations.

Die zusätzlich zur OH-Gruppe eingeführten zwei Phenylgruppen im System [19] zeigen einen ähnlichen Effekt wie die Cyanogruppen: alle Gleichgewichtslagen werden im Vergleich zu [17] zugunsten des Bicyclus verschoben und zwar um ca. 30 kcal/mol beim anionischen, ca. 15 kcal/mol beim radikalischen und ca. 24 kcal/mol beim kationischen System. Dies läßt sich wieder, wie im Falle der Cyanogruppe, durch hyperkonjugative Wechselwirkungen zwischen den Phenylresten - deren Konformation in allen Fällen für diese Hyperkonjugation mehr oder weniger geeignet ist (vergl. Abb. 3.20) - und den σ -Orbitalen im Mono- und Bicyclus erklären. Diese Wechselwirkung ist aufgrund der besseren Donoreigenschaften beim Bicyclus stärker ausgeprägt und stabilisiert damit den Bicyclus stärker als den Monocyclus. Wie im Falle des Systems [18] wird diese hyperkonjugative Stabilisierung des Bicyclus im anionischen Falle noch verstärkt durch die erwünschte direkte konjugative Stabilisierung des Allylanions. Im bicyclischen Radikal fehlt entgegen unseren Wünschen diese direkte konjugative Stabilisierung, da auch, wie im Falle der Modellverbindung [14] bereits gefunden, die beiden Phenylgruppen aus unerklärlichen Gründen völlig aus der Konjugation herausdrehen und damit ihre radikalstabilisierende Wirkung nicht zur Geltung bringen können.

Tab. 3.8: MNDO-Reaktionsenthalpien für die Umlagerung $B \longrightarrow M$
 $\Delta H_f = H_f^M - H_f^B$ [kcal/mol]

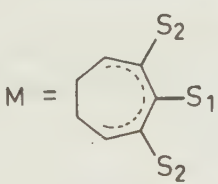
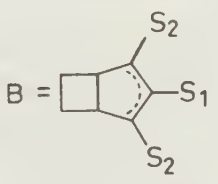
$M =$  $B =$ 			
	Anion	Radikal	Kation
$S_1 = H, S_2 = H$ <u>16</u>	-18.74	-4.12	-8.48
$S_1 = OH, S_2 = H$ <u>17</u>	-14.32	-4.95	-22.55
$S_1 = OH, S_2 = CN$ <u>18</u>	19.96	12.69	-10.97
$S_1 = OH, S_2 = \phi$ <u>19</u>	15.83	10.14	1.33

Unabhängig vom Einfluß dieser Substituenten auf die relativen Gleichgewichtslagen muß bei der Würdigung der absolut berechneten Energien und damit Gleichgewichtslagen darauf hingewiesen werden, daß für das MNDO-Verfahren charakteristisch und literaturbekannt^[11] ist, daß die berechneten H_f -Werte bei Vierringen um 6-18 kcal/mol zu niedrig ausfallen und damit die Bicyclen um diesen Betrag als thermodynamisch zu stabil erscheinen. Davon ausgehend dürfte das Gleichgewicht auch bei dem Phenyl-substituierten Kation [19] deutlich auf der Seite des Monocyclus liegen, während zumindest bei den Anionen und Radikalen von [18] und [19] Mono- und Bicyclus zumindest in ähnlichen Konzentrationen im Gleichgewicht vorliegen sollten.

Zusammengefaßt gilt also: von der Gleichgewichtslage her spricht nichts gegen diese Verbindungen als Kandidaten für das Modell.

Tab. 3.9 zeigt die MNDO-berechneten Energiedifferenzen für die vertikalen Elektronenübergänge, d. h. die Ionisierungsenergien des monocyclischen Anions und Radikals bzw. die Elektronenaffinitäten des bicyclischen Kations und Radikals.

Tab. 3.9: Energiedifferenzen für vertikale Übergänge der Systeme [10] - [14] (kcal/mol)

	$M =$  $B =$ 			
	$M^- \longrightarrow M^\bullet$	$M^\bullet \longrightarrow M^+$	$B^+ \longrightarrow B^\bullet$	$B^\bullet \longrightarrow B^-$
$S_1 = H, S_2 = H$ <u>16</u>	31.00	173.46	-176.95	-174.78
$S_1 = OH, S_2 = H$ <u>17</u>	34.58	165.13	-180.12	-20.40
$S_1 = OH, S_2 = CN$ <u>18</u>	60.52	177.58	-199.30	-63.31
$S_1 = OH, S_2 = \phi$ <u>19</u>	39.87	159.90	-158.47	-35.87

In Abschnitt 2.2.1 wurde bereits darauf hingewiesen, daß das für die Elektronenpumpe notwendige Substitutionsmuster dazu führt, daß der Bicyclus im Grundzustand energetisch angehoben, der Monocyclus aber abgesenkt wird, so daß im Prinzip nachzuprüfen wäre, in wieweit die Energie des elektronisch angeregten monocyclischen Kations überhaupt noch ausreicht, um unter normalen thermischen Bedingungen den Bicyclus zu bilden. Auf diese Untersuchung, die sehr zeitaufwendige Rechnungen oberhalb der MNDO-Approximation notwendig gemacht hätte, wurde verzichtet, da die

Energiedifferenzen zwischen Monocyclus und Bicyclus - selbst bei Berücksichtigung eines vergleichsweise großen numerischen MNDO-Fehlers - so klein sind, daß außer Zweifel steht, daß der elektronische Anregungszustand des Monocyclus energetisch über der Energie des Bicyclus im Grundzustand liegt.

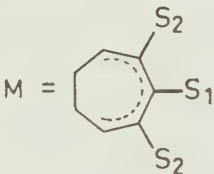
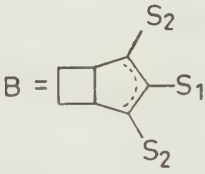
3.2.3 Orbitalenergien und Redoxpotentiale

In Tab. 3.10 sind die Orbitalenergien des Pentadienylsystemes aufgeführt. Die berechneten Werte entsprechen den Erwartungen aufgrund qualitativer Überlegungen:

- in der unsubstituierten Verbindung [16] besitzen mono- und bicyclisches Kation im Rahmen der MNDO-Näherung faktisch gleiche LUMO-Energien,
- die OH-Gruppe in [17] hebt das LUMO im monocyclischen Kation um 0.47 eV an, das LUMO des bicyclischen Kations dagegen wird kaum beeinflusst,
- zusätzliche Substitution durch die Nitrilgruppe senkt das LUMO in [18] im bicyclischen Kation um 0.9 eV und das LUMO im monocyclischen Kation um 0.5 eV ab; letzteres war aufgrund der einfachen qualitativen Überlegungen nicht zu erwarten und ist auf die bereits erwähnten Akzeptoreinflüsse der beiden CN-Gruppen auf das σ -Gerüst zurückzuführen, wodurch das σ -Gerüst insgesamt positiver wird und damit alle Orbitalenergien in der SCF-Rechnung abgesenkt werden.
- Substitution durch die OH- und Phenylgruppe hebt in [19] das LUMO im monocyclischen Kation um 1.05 eV an und hebt das LUMO im bicyclischen Kation um 1.07 eV an.

Diese LUMO-Energien lassen erwarten, daß, anders als im unsubstituierten System, durch die gewählte Einführung von Substituenten die bicyclische Form grundsätzlich leichter zu reduzieren sein sollte als die monocyclische, wie das qualitative Modell es auch fordert. Dies trifft jedoch nicht für [19] zu, das aufgrund der qualitativen Überlegungen zu Beginn der Untersuchungen als Paradeppferd für das Modell erschien.

Tab.3.10: Orbitalenergien des Pentadienylsystems [eV]:

$M =$  $B =$ 						
	Anion HOMO	Radikal SOMO	Kation LUMO	Anion HOMO	Radikal SOMO	Kation LUMO
$S_1 = H, S_2 = H$ <u>16</u>	-1.68	-4.45 -4.43 ^{a)}	-7.09 -6.87 ^{b)}	-1.10 -0.87 ^{b)}	-4.18 -4.16 ^{c)}	-7.27
$S_1 = OH, S_2 = H$ <u>17</u>	-1.86	-4.10 -4.53 ^{a)}	-6.62 -6.75 ^{b)}	-1.37 -1.29 ^{b)}	-4.38 -4.34 ^{c)}	-7.38
$S_1 = OH, S_2 = CN$ <u>18</u>	-2.17	-4.84 -4.62 ^{a)}	-7.10 -7.01 ^{b)}	-1.62 -1.49 ^{b)}	-5.57 -5.50 ^{c)}	-8.17
$S_1 = OH, S_2 = \emptyset$ <u>19</u>	-2.34	-9.14 -4.06 ^{a)}	-6.05 -6.38 ^{b)}	-2.82 -2.34 ^{b)}	-4.47 -4.51 ^{c)}	-6.20
a) in der Geometrie des Anions b) in der Geometrie des Radikals c) in der Geometrie des Kations						

Wie im Abschnitt 3.1.1 beschrieben, existiert auch für die Systeme [16] - [19] und das noch zu diskutierende System [20] eine lineare Korrelation zwischen den MNDO-berechneten LUMO-Energien einerseits und den MNDO-berechneten Elektronenaffinitäten andererseits. Die in Abb. 3.21 dargestellte Korrelation

zwischen Elektronenaffinitäten der mono- und bicyclischen Kationen gegen die LUMO-Energien ist ausgezeichnet (Korrelationskoeffizient = 0.985).

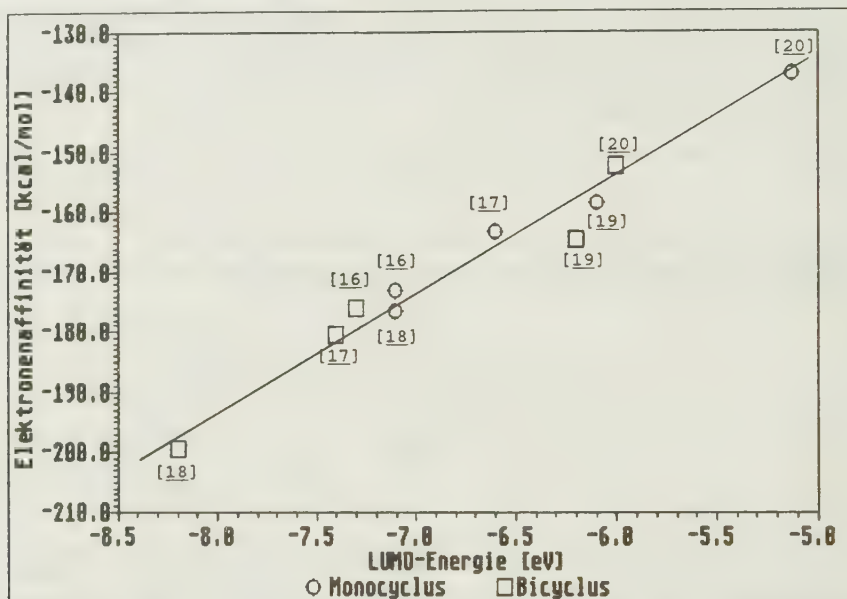


Abb. 3.21: MNDO-berechnete LUMO-Energien und Elektronenaffinitäten der mono- und bicyclischen Kationen [16]–[20].

Während die berechneten Energien der jeweiligen SOMO's im monocyclischen und bicyclischen Radikal ähnliche erwartete Substituenteneinflüsse zeigen wie im Kation, ist dies beim Anion nicht mehr der Fall: während im bicyclischen Anion die Akzeptoren die erwartete Stabilisierung des HOMO's zeigen, ist im monocyclischen Anion die im Vergleich zum unsubstituierten System zu erwartende Destabilisierung des HOMO's – die existentielle Grundlage des gesamten Modells – nicht zu beobachten, im Gegenteil! Der Grund dafür liegt darin, daß die beim monocyclischen Anion im Sinne des Modells wunschgemäß durch Konjugation destabilisierende OH-Gruppe leicht durch Herausdrehen um ca. 90° dieser destabilisierenden Konjugation ausweichen kann, wie bereits im Zusammenhang

mit der Struktur der Monocyclen diskutiert.

Die Tabellen 3.6 (MNDO-berechnete Relaxationsenergien), 3.7 (MNDO-Standardbildungsenthalpien) bzw. 3.8 (MNDO Reaktionsenthalpien) und 3.9 (MNDO-berechnete Ionisierungsenergien bzw. Elektronenaffinitäten) werden analog den Abbildungen 3.10 - 3.14 wieder in Form des in Abschnitt 3.1.3 beschriebenen Kreisprozesses der Elektronenpumpe grafisch dargestellt. Die Energie des monocyclischen Kations M^+ wird als Bezugspunkt gleich Null gesetzt. Das System ist für das Modell umso geeigneter, je kleiner die für die Oxidation $M^- \longrightarrow M^\cdot$ bzw. $M^\cdot \longrightarrow M^+$ notwendige Energie (dies entspricht der Ionisierungsenergie) ist und/oder je größer die bei der Reduktion $B^+ \longrightarrow B^\cdot$ bzw. $B^\cdot \longrightarrow B^-$ freiwerdende Energie (dies entspricht der Elektronenaffinität) ist.

Die unerwartete Stabilität des monocyclischen Anions im System [16] (Abb. 3.22) ist teilweise Artefakt der MNDO-Methode, wie bereits oben diskutiert. Davon abgesehen bzw. unter Berücksichtigung dieses teilweisen Artefakts entsprechen die erhaltenen Energien den Erwartungen, nämlich vergleichbare Ionisierungsenergien bzw. Elektronenaffinitäten für die monocyclischen und bicyclischen Systeme.

Die Einführung einer OH-Gruppe im System [17] zeigt (Abb. 3.23), daß dies im Sinne des Modells eine sehr nützliche Maßnahme ist - allerdings nur für die obere Hälfte des Kreislaufes im Sinne der Einführung (vergl. Abschnitt 2). Für die untere Hälfte des Kreislaufes nützt die OH-Gruppe nichts: die Energiedifferenz zwischen Ionisierungspotential/Elektronenaffinität für den Bicyclus und dem analogen Wert für den Monocyclus ist vergleichbar mit dem unsubstituierten System. Dies hat damit zu tun, daß - wie oben bereits erwähnt - die OH-Gruppe im monocyclischen Anion aus

der Konjugation herausdreht und damit der zentrale, erwünschte, destabilisierende Effekt auf das Anion ausbleibt.

Zusammengefaßt gilt: die obere, wesentliche Hälfte des Kreisprozesses wird durch die OH-Gruppe günstig im Sinne des Modells beeinflusst, die unter Hälfte nicht. Damit wird die obere Hälfte für sich alleine, aber auch der Gesamtkreisprozeß durch die OH-Gruppe günstig beeinflusst.

Im System [18] sind sowohl die obere Hälfte als auch die untere Hälfte für das Modell geeignet (Abb. 3.24), d. h. diese Verbindung bietet sich an, den Kreisprozeß nur in der oberen Hälfte, oder - noch effizienter - insgesamt durchlaufen zu lassen. Zwar sind die berechneten Ionisierungsenergien/Elektronenaffinitäten in der unteren Hälfte für Monocyclus und Bicyclus absolut praktisch energiegleich, aber beim Vergleich der für das unsubstituierte System gefundenen Werte zeigt sich jetzt, daß die Reduktion des bicyclischen Radikals zum Anion sehr viel leichter abläuft als im Falle der unsubstituierten Verbindung. Dies ist auf die Anwesenheit der Cyanogruppen zurückzuführen, die das schädliche Herausdrehen der OH-Gruppe überkompensieren können.

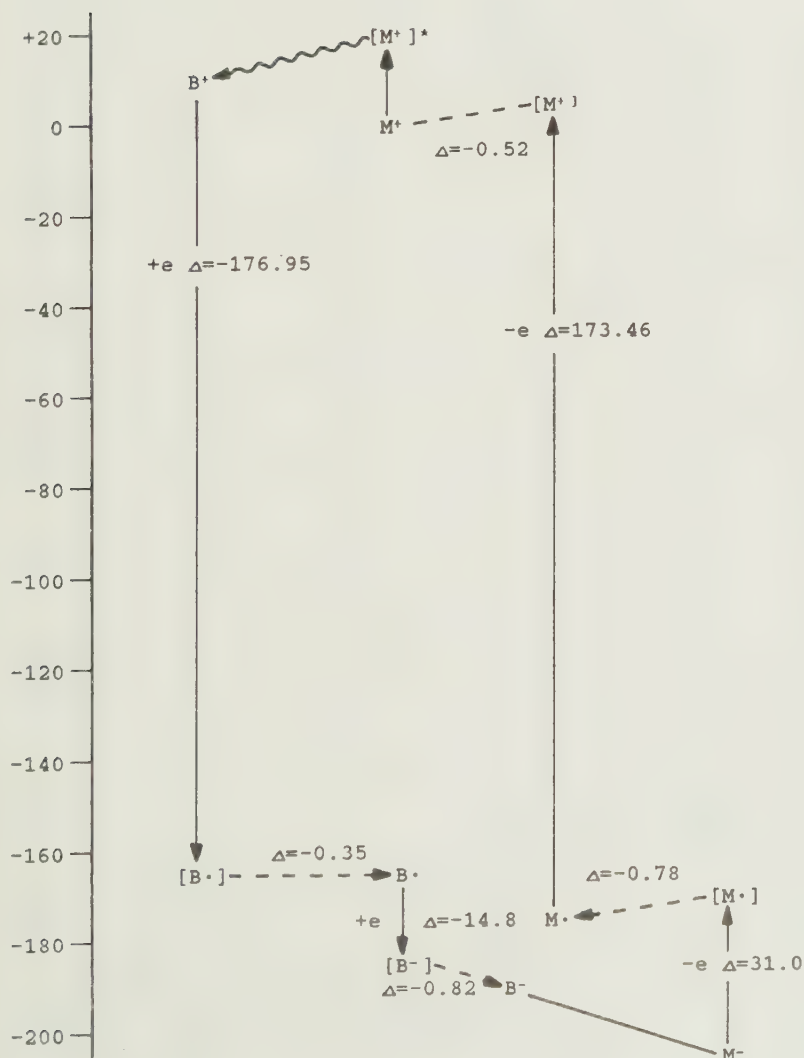
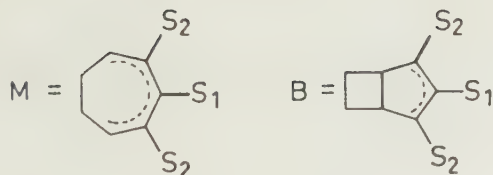


Abb. 3.22: MNDO-Energien des Systems [16] (Kcal/mol)
($S_1 = H$, $S_2 = H$)

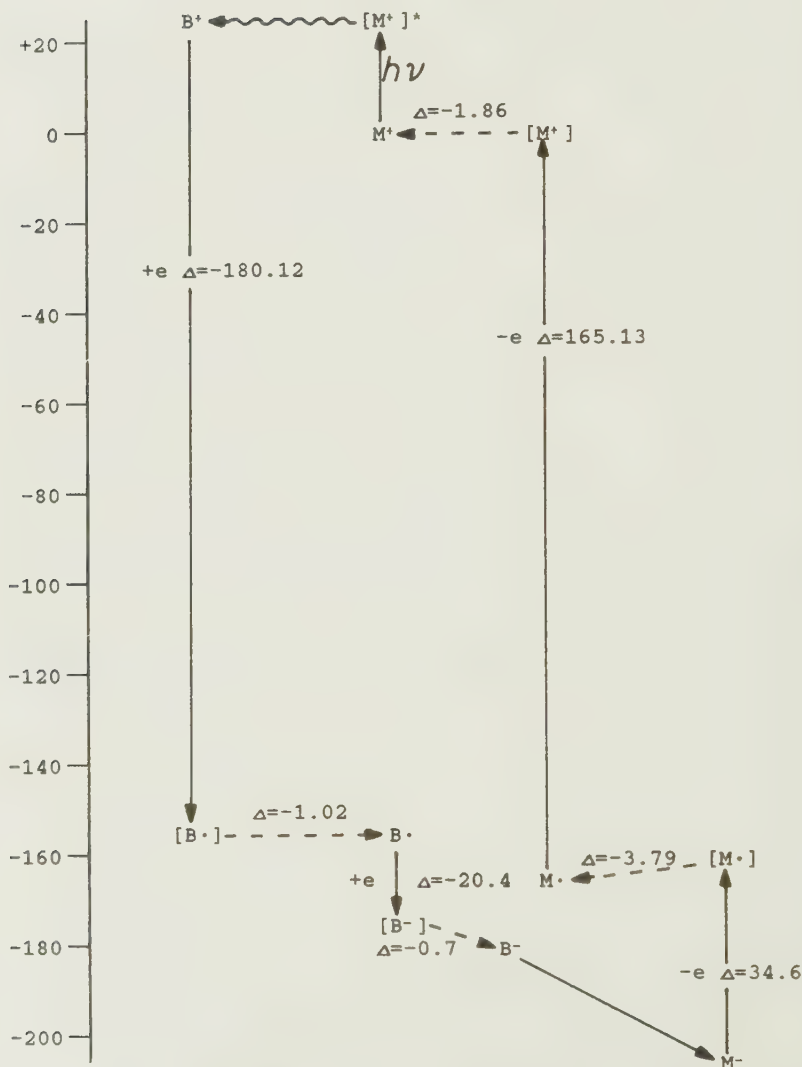
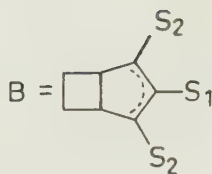
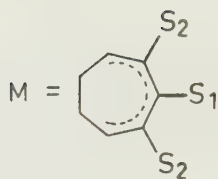


Abb. 3.23: MNDO-Energien des Systems [17] (Kcal/mol)
($S_1 = OH$, $S_2 = H$)

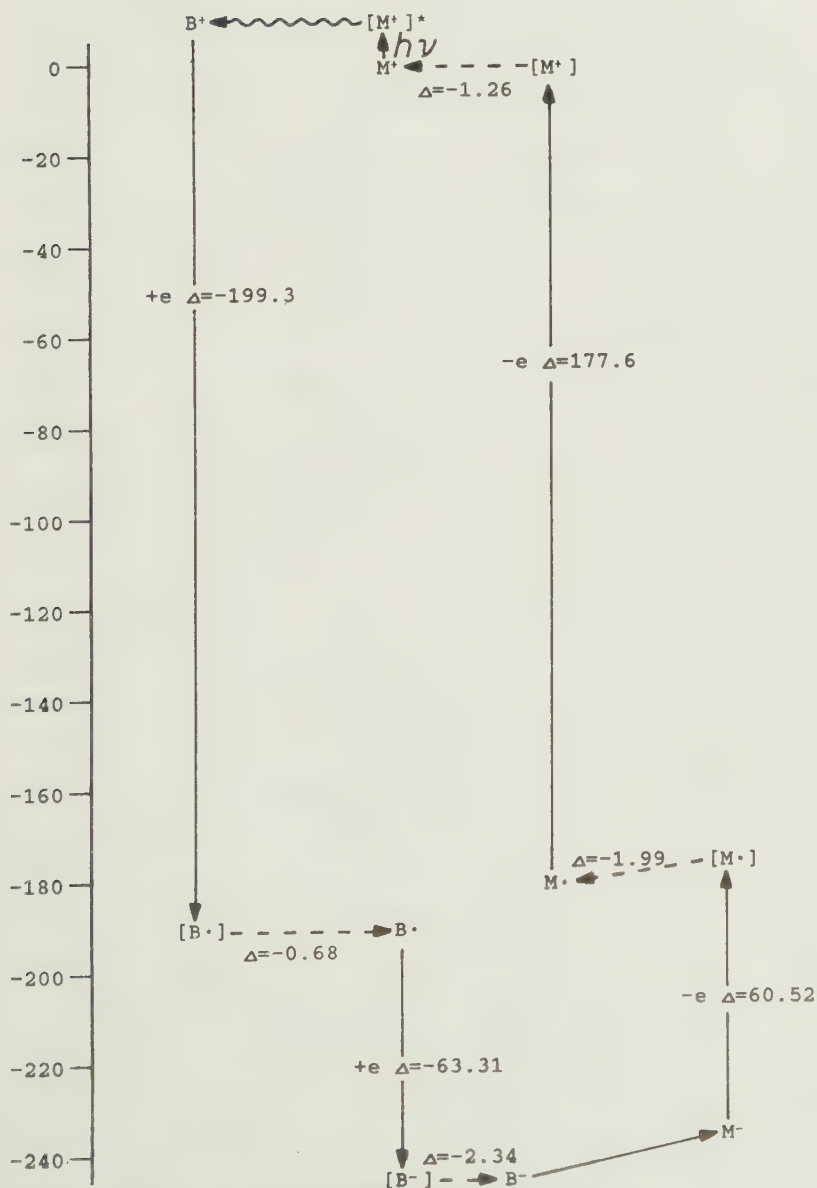
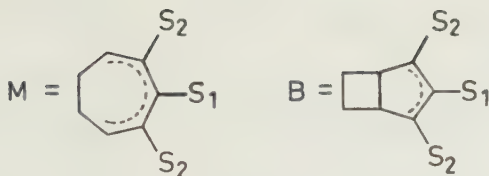


Abb. 3.24: MNDO-Energien des Systems [18] (Kcal/mol)
($S_1 = OH$, $S_2 = CN$)

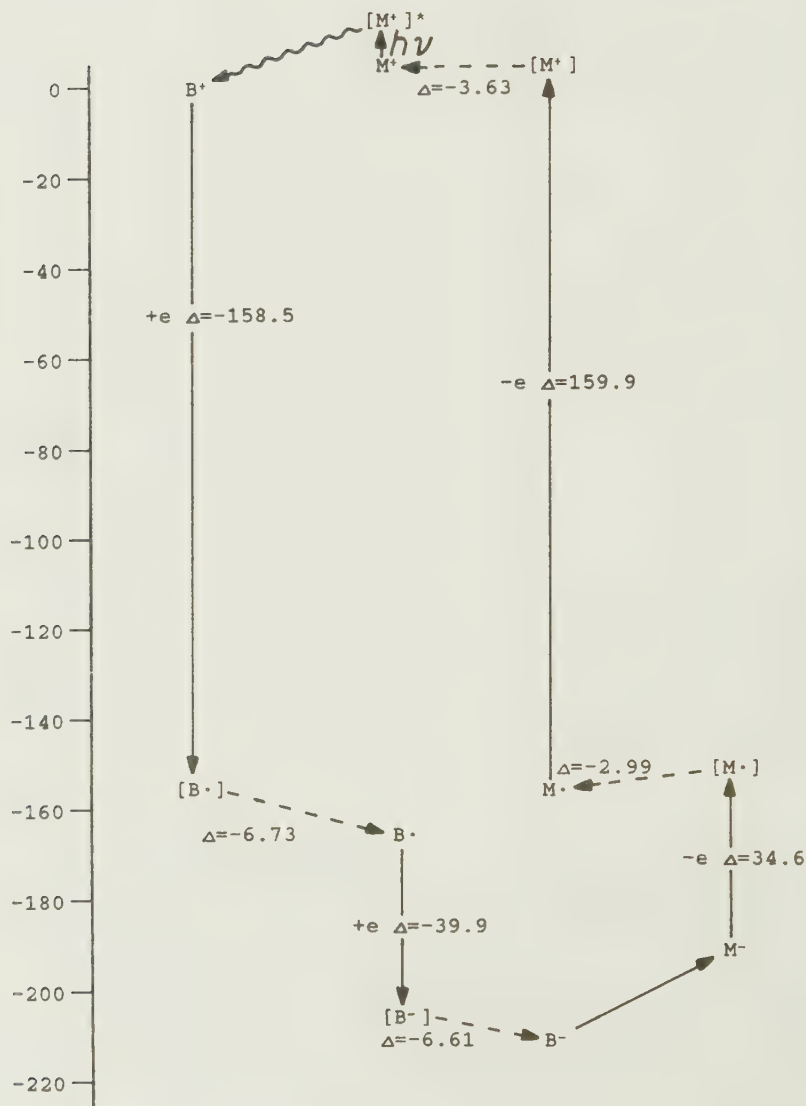
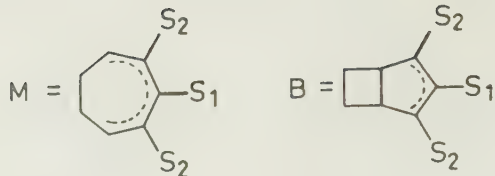


Abb. 3.25: MNDO-Energien des Systems [19] (Kcal/mol)
($S_1 = OH$, $S_2 = \phi$)

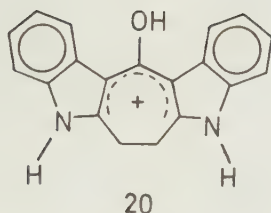
Enttäuschend sind die Ergebnisse für das von uns aufgrund der qualitativen Überlegungen als besonders geeignet vorausgesagte System [19] (Abb. 3.25), bei dem vor allem auf den oberen Teil des Kreisprozesses große Hoffnungen gelegt worden waren, da die Phenylgruppen Radikale vergleichsweise gut stabilisieren. Da nun aber aus Gründen, die uns nicht bekannt sind - in der Rechnung zumindest - die Phenylgruppen im bicyclischen Radikal praktisch völlig aus der Konjugationsebene herausgedreht sind und damit das bicyclische Radikal nicht stabilisieren können, sind die Ionisierungsenergien/Elektronenaffinitäten in der oberen Hälfte des Kreisprozesses im Monocyclus und im Bicyclus praktisch konstant. Damit muß dieser obere Teil als für das Modell ungeeignet bezeichnet werden. Unverständlich ist, warum in der Rechnung die OH-Gruppe nicht einen ähnlichen Einfluß ausübt wie in der Struktur [17]. Vergleicht man die absoluten Werte für den unteren Teil des Kreisprozesses, so drängt sich auch hier, wie im Fall der Struktur [18], auf den ersten Blick der Gedanke auf, der untere Teil des Kreisprozesses sei für das Modell ungeeignet. Beim Vergleich mit der unsubstituierten Struktur [16] aber zeigt sich, daß zwar die Ionisierungsenergie des Monocyclus ähnlich ist wie im Falle des unsubstituierten Systems, daß aber die Reduktion des bicyclischen Radikals zum Anion sehr viel leichter abläuft als im unsubstituierten System. Ersteres hat damit zu tun, daß die Phenylgruppen eo ipso auf das monocyclische Anion in erster Näherung keinen Einfluß haben und daß zum zweiten die OH-Gruppe aus der für die Destabilisierung notwendigen Konjugation herausgedreht ist, so daß der Übergang vom monocyclischen Anion zum monocyclischen Radikal im System [19] ähnlich dem Übergang im unsubstituierten System [16] ist. Letzteres hat damit zu tun, daß aus für uns nicht nachvollziehbaren Gründen die im Radikal außer

Konjugation stehenden Phenylgruppen im Anion wieder etwas in die Ebene hereindreuen. Im Radikal kann somit keine Stabilisierung durch die Phenylgruppe stattfinden, sehr wohl aber beim Anion, so daß die Reduktion des bicyclischen Radikals zum bicyclischen Anion vergleichsweise sehr viel günstiger ist und damit leichter abläuft als im unsubstituierten System. Damit zeigt sich, daß die untere Hälfte des Systems [19] sehr wohl im Sinne des Modells einen geeigneten Kreisprozeß darstellt. Damit ist das System [19] auch den Gesamtkreisprozeß und somit für diese Pumpe gut geeignet, vorausgesetzt, daß nicht bereits das bicyclische Radikal zum monocyclischen Radikal öffnet und damit das Durchlaufen des wesentlichen, unteren Kreisprozesses verhindert.

Zusammengefaßt zeigen diese bisherigen Ergebnisse, daß die von uns qualitativ konzipierten Modellsubstanzen daran leiden, daß zum einen aus unverständlichen Gründen bei den Radikalen die Phenylreste aus der Ebene herausgedreht sind und damit deren Substituenteneinfluß zunichte gemacht wird, und daß zum anderen aus leicht verständlichen Gründen die OH-Gruppe im anionischen Monocyclus aus der destabilisierenden, für das System aber lebensnotwendigen Konjugation herausgedrückt wird.

Um den optimalen Einfluß der Substituenten aufrecht zu erhalten, muß ein Herausdrehen der Reste aus der Konjugation verhindert werden.

Dies läßt sich durch Fixieren der Geometrie in einem Ringsystem realisieren. Ein derartiges System stellt das Pentadienyl-diindol-System [20] dar.



In diesem System ist beim Monocyclus der Donor (der Stickstoff des Indolsystems) in seiner Geometrie fixiert. Beim Bicyclus ist ein Herausdrehen des Phenylrings (der aromatische Sechsring des Indolsystems) ebenfalls nicht möglich. Verbindung [20] wurde deshalb völlig analog den bereits diskutierten Strukturen MNDO-rechnerisch auf seine Eignung als möglicher Kandidat für die Realisierung der lichtinduzierten Elektronenpumpe untersucht. Da aufgrund des starren Systems insgesamt zu erwarten war, daß Relaxationseffekte (d. h. der Übergang von der durch die vertikale Reaktion erhaltenen Struktur zum eigentlichen Minimum) nur geringfügig ausgeprägt sein sollten, wurde auf derartige Untersuchungen des Relaxationseffektes verzichtet. Diese Strukturen stellen vergleichsweise große und damit extrem rechenzeitaufwendige Moleküle dar, deren aber nur geringfügige Relaxationsänderungen unseres Erachtens den großen zusätzlichen Rechenzeitaufwand nicht rechtfertigten.

Die erhaltenen Standardbildungsenergien, Reaktionsenthalpien und Orbitalenergien des Diindols-Systems sind in Tab. 3.11 zusammengefaßt. Die grafische Darstellung der erhaltenen Energiewerte zeigt, daß in diesem System tatsächlich die obere Hälfte alleine, wie auch der Gesamt-Cyclus, optimal für den möglichen Einsatz als Testsubstanz für eine lichtinduzierte Elektronenpumpe geeignet sein sollte:

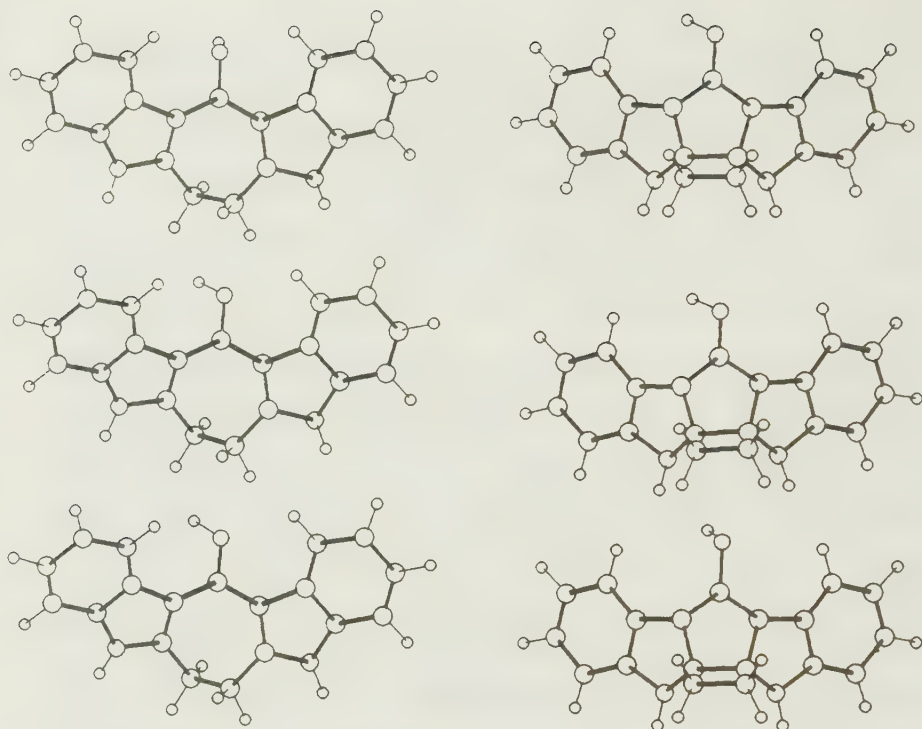


Abb. 3.26: Optimierte Geometrie des Diindol-Systems [20]
Oben: Kation, Mitte: Radikal, Unten: Anion

Die Reduktion der Bicyclen verläuft erheblich leichter als die der Monocyclen (vergl. Abb. 3.27): der Energiegewinn bei der Reduktion $B^+ \longrightarrow B\cdot$ ist mit 152 kcal/mol deutlich größer als der bei der Reduktion von $M^+ \longrightarrow M\cdot$ mit 137 kcal/mol. Ebenso verhält es sich bei den Übergängen vom Radikal zum Anion: der Energiegewinn beträgt beim Bicyclus 52 kcal/mol, beim Monocyclus lediglich 38 kcal/mol.

Die Synthese dieser laut der MNDO-Rechnung für das Modell einer lichtinduzierten Elektronenpumpe sehr erfolgversprechenden Verbindung kann analog zu der von J. Müller et al. beschriebenen Verbindung¹²⁾ durchgeführt werden und wird z. Z. im Arbeitskreis Stohrer bearbeitet¹³⁾.

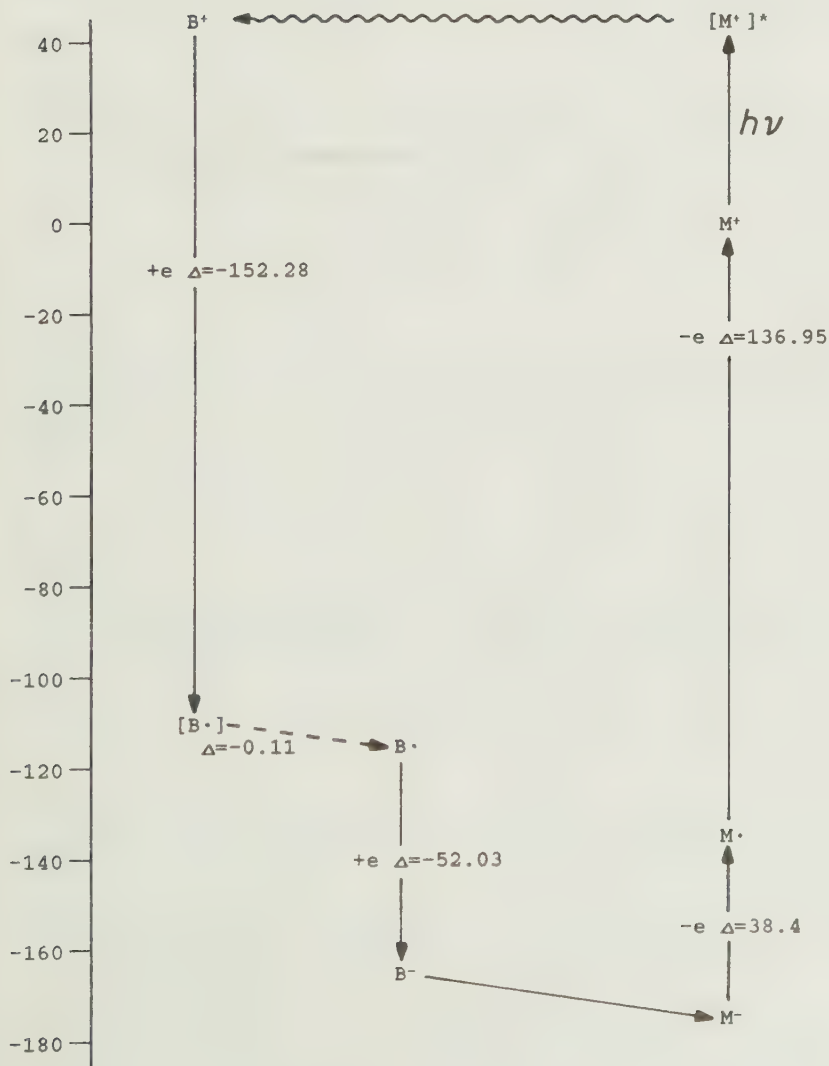
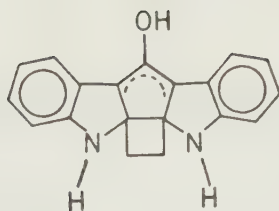
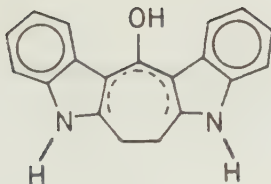
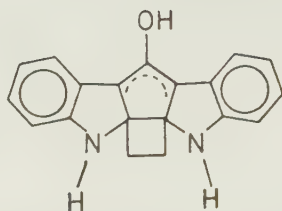
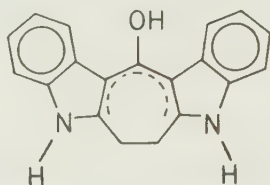


Abb. 3.27: MNDO-Energien des Systems [20] (Kcal/mol)

Tab 3.11: Standardbildungsenergien und Orbitalenergien des Diindolsystems [20]



Standardbildungsenthalpien H_f^M und H_f^B [Kcal/mol]:

Anion:	22.04	32.83	
Radikal:	60.42	84.86	87.53 ^{a)}
Kation:	197.37	239.81	

Orbitalenergien [eV]:

Anion (HOMO):	-2.29	-2.58	
Radikal (SOMO):	-3.78	-4.50	-4.39 ^{a)}
Kation (LUMO):	-5.13	-6.00	

a) in der Geometrie des Kations

4 Computerunterstützte grafische Darstellung berechneter Molekülstrukturen

Bei der Planung und Entwicklung des Programms standen folgende Gesichtspunkte im Vordergrund:

- eine schnelle Grafikausgabe auch größerer Moleküle sollte möglich sein.
- einfache Bedienung des Programms für Anwender ohne umfassende Computer-Kenntnisse.
- einfache Zugriffsmöglichkeiten auf systemspezifische Routinen des Betriebssystems zum Zwecke der Programmierung.
- Schnittstelle zu anderen Programmen

Diese Ziele stellten an das zu wählende System folgende Anforderungen:

- Grafikfähigkeit des verwendeten Systems
- schneller Prozessor mit großem Adressbereich
- komfortable Benutzeroberfläche
- hinreichend großer Arbeitsspeicher
- komfortable Programmiersprache verbunden mit einem Compiler, der schnellen und kompakten Programm-Code erzeugt.
- günstiger Preis verbunden mit hohem Verbreitungsgrad des gewählten Systems.

Alle diese Forderungen erfüllen die Rechner der Atari ST Serie:

- MC 68000 Mikroprozessor mit 8 MHz Taktfrequenz
- 1 MByte Arbeitsspeicher
- Grafikauflösung 640 * 400 Punkte monochrom
- mausgesteuerte Benutzeroberfläche, die leicht in eigene Programme eingebunden werden kann.

Aus diesem Grunde wurde das Programm für diesen Rechnertyp entwickelt.

4.1 Benötigte Hardware

Das Programm "ChemGraf" ist zur Zeit auf Rechnern der Atari ST Serie lauffähig. Es nutzt die vorhandene Hardware und das vorhandene Betriebssystem konsequent aus. Hardwarevoraussetzung sind mindestens 1 MByte RAM, beliebiger Monitor und ein Diskettenlaufwerk (SF 354 oder SF 314), Drucker optional.

4.2 Beschreibung des Programms

Das Quellprogramm umfaßt z. Z. etwa 220 KByte (ca. 9000 Programmzeilen). Hinzu kommen noch ca. 30 KByte für das Resourcefile, das Informationen für die grafische Benutzeroberfläche enthält.

Das Programm verarbeitet bis zu 999 Atome und ebensoviele Bindungen und erfüllt im wesentlichen zwei Aufgaben:

zum einen besteht die Möglichkeit, die Geometrie eines Moleküls, dessen kartesische Koordinaten z. B. aus einer MNDO-Rechnung stammen, grafisch darzustellen. Hier bietet das Programm entsprechende Schnittstellen und eine Vielzahl von Darstellungsmöglichkeiten.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit besteht darin, die Geometrie eines Moleküls für eine nachfolgende Rechnung zu definieren. Die Definition erfolgt über die Z-Matrix. Eine erzeugte Z-Matrix kann anschließend so abgespeichert werden, daß sie direkt als Eingabedatei für das nachfolgende Programm, z. B. für MOPAC¹⁴⁾ benutzt werden kann.

Das Programm ist vollständig menügesteuert und kann komplett über

die "Maus" bedient werden. Der Benutzer braucht daher nicht eine Vielzahl von Befehlen auswendig zu lernen (dennoch lohnt der gelegentliche Blick ins Handbuch). Da die Eingaben mit der Maus zwangsweise langsamer sein müssen als die direkte Eingabe von Befehlen über die Tastatur, hat der fortgeschrittene Anwender zusätzlich die Möglichkeit, Befehle auch über die Tastatur einzugeben.

Nach dem Start des Programmes erhält man eine Menüzeile, auf die in der üblichen Weise zugegriffen werden kann. Im restlichen Teil des Bildschirms befinden sich Informationen über im Speicher befindliche Daten (siehe Abbildung 4.1).

Status-Informationen:												
Molekül:		Summenformel:										
Digitoxigenin		C ₂₃ H ₃₂ O ₄										
Atome:	61	Bindungen:	63									
		Molekulargewicht:	372.58989									
Daten:		Dateiname:	Laufwerk:									
Koordinaten:	A:\CHEMGRAF.1\0\DIGITOXI.KOD		<table border="1"> <tr> <td>A</td> <td>B</td> <td>C</td> </tr> <tr> <td>D</td> <td>E</td> <td>F</td> </tr> <tr> <td>G</td> <td>H</td> <td>I</td> </tr> </table>	A	B	C	D	E	F	G	H	I
A	B	C										
D	E	F										
G	H	I										
Bindungen:	A:\CHEMGRAF.1\0\DIGITOXI.BIN											
Z-Matrix:												
Freier Speicher (Bytes):		Freie Kapazität:										
Disk:	466944	RAM:	2386178									
		Aktualis.										
		Atome:	539									
		Bindungen:	537									

Abb. 4.1: Statusinformationen des Programms "ChemGraf"

4.2.1 Notwendige Daten für Darstellung eines Moleküls

Die Darstellung eines Moleküls erfolgt immer über die Koordinatentabelle. Zu diesem Zweck können Koordinaten eingeben, geladen oder aus einer Z-Matrix generiert werden. Für die Eingabe der Koordinaten ist im Programm ein Editor vorhanden.

Zum Menue	Atome: 61	↑	⇕	↓	⇓
Molekül: Digitoxigenin					
Atom	Art	X	Y	Z	Kugel
1	C	4.4898	8.2724	-1.1382	
2	C	5.8558	8.5614	8.2384	
3	C	5.4258	-8.7424	8.9414	
4	C	4.2122	-1.6781	1.8475	
5	C	3.5375	-1.9335	-8.3156	
6	C	2.3379	-2.8848	-8.1548	
7	C	1.1568	-2.2832	8.5456	
8	C	8.7361	-8.9872	-8.1686	

Abb. 4.2: Eingabe der Atomkoordinaten

In der Spalte "Art" kann das Atomsymbol eingegeben werden, in den Spalten X, Y und Z die Koordinaten. In der Spalte "Kugel" kann festgelegt werden, ob das Atom bei der Darstellung des Moleküls als Kugel gezeichnet werden soll oder nicht. Nach erfolgter Eingabe können die Koordinaten gespeichert werden. Zusammen mit den Koordinaten wird der Name des Moleküls abgespeichert. Koordinaten können auch aus einer vorhandenen Z-Matrix gewonnen werden. Eine vorhandene Z-Matrix kann man dazu vom Programm in die kartesischen Atomkoordinaten umrechnen lassen.

Um auch Daten aus Röntgenstrukturanalysen verarbeiten zu können, besteht die Möglichkeit, solche Daten ebenfalls in kartesische Koordinaten umzuwandeln. Dazu sind die Koordinaten wie gewohnt

einzugeben oder zu laden. Nach Anwahl des entsprechenden Menüpunktes können die spezifischen Zellparameter (Kantenlängen und Winkel) definiert werden.

Umwandlung in kartesische Koordinaten	
Gitterkonstanten:	
Kantenlängen:	Winkel: [Grad]
Kante a : 1.0000	Alpha : 90.000
Kante b : 1.0000	Beta : 90.000
Kante c : 1.0000	Gamma : 90.000
Okay	Abbruch

Abb. 4.3: Umwandlung in kartesische Koordinaten

Zusätzlich zu den Koordinaten wird noch eine Liste benötigt, in der festgelegt ist, welche Atome miteinander verbunden werden sollen. Diese Bindungsliste kann ebenfalls über den Editor von Hand eingegeben oder automatisch vom Programm generiert werden. Nach der Eingabe eines Atom-Paares wird angezeigt, um was für eine Bindung es sich handelt (z.B. C-C). Außerdem wird die Bindungslänge berechnet und ausgegeben. Man hat somit die Möglichkeit, seine Eingabe auf Richtigkeit zu überprüfen und ggf. einen Eingabefehler aufgrund einer viel zu langen oder zu kurzen Bindung zu finden.

<i>Bindung</i>	<i>zwischen Atom</i>	<i>Farbe</i>
<i>1</i>	<i>1 + 2</i>	<i>3</i>
<i>2</i>	<i>2 + 4</i>	<i>3</i>
<i>3</i>	<i>4 + 6</i>	<i>3</i>
<i>4</i>	<i>6 + 7</i>	<i>3</i>
<i>5</i>	<i>7 + 5</i>	<i>3</i>
<i>6</i>	<i>5 + 3</i>	<i>3</i>
<i>7</i>	<i>3 + 1</i>	<i>3</i>

Abb. 4.4: Eingabe der Bindungsliste

Weiterhin kann festgelegt werden, wie eine Bindung dargestellt werden soll (Farbe, Liniendicke und Linienstil). Man kann dies ausnutzen, um z. B. eine Wasserstoffbrückenbindung durch eine gepunktete Linie darzustellen oder bei einem Peptid die Hauptkette durch dicker gezeichnete Bindungen hervorzuheben.

<i>Farbe</i>	<i>Dicke</i>	<i>Stil</i>		<i>Art</i>	<i>Länge</i>
<i>3</i>	<i>3</i>	<i>1</i>		<i>C - C</i>	<i>1.435884</i>
<i>3</i>	<i>3</i>	<i>1</i>		<i>C - C</i>	<i>1.383264</i>
<i>3</i>	<i>3</i>	<i>1</i>		<i>C - C</i>	<i>1.484485</i>
<i>2</i>	<i>1</i>	<i>1</i>		<i>O - H</i>	<i>0.952873</i>
<i>2</i>	<i>1</i>	<i>4</i>		<i>C - H</i>	<i>1.096521</i>
<i>2</i>	<i>1</i>	<i>4</i>		<i>C - H</i>	<i>1.118862</i>

Abb. 4.5: Darstellung der Bindungen

Sofern Koordinaten nebst zugehörigen Atomsymbolen vorhanden sind, können die Bindungen auch automatisch vom Programm generiert werden. Eine Bindung wird dann angenommen, wenn die Summe der Atomradien etwa dem Abstand der beiden Atome entspricht. Sollten unsinnige Bindungen gezogen worden sein (fünfbindiger Kohlenstoff o. ä.), so können diese gelöscht werden. Fehlende Bindungen können auch von Hand ergänzt werden.

Werden statt der Elementsymbole andere Bezeichnungen für die Atome verwendet (z. B. Koordinaten aus Datenbanken), können die Bindungen i. A. nicht wie oben beschrieben generiert werden, da diese Symbole nicht in der Tabelle mit den Radien eingetragen sind. Außerdem kann es passieren, daß Bindungen nicht gezogen werden, wenn die Bindungslängen stark von den Durchschnittswerten abweichen. Hier können nun die entsprechenden Bezeichnungen und zulässigen Bindungslängen angegeben werden. Die bereits vorhandenen Bindungen werden nicht gelöscht, Bindungen werden nicht doppelt gezogen.

The image shows a screenshot of a software dialog box with a dark border. The title bar at the top reads "Zusätzliche Bindungen generieren:". Below the title bar, the text "zwischen" is followed by a text input field containing "CA", then the word "und", followed by another text input field containing "CA". Below this, the text "zulässige Bindungslängen:" is displayed. Underneath, the word "von" is followed by a text input field containing "3.5", then the word "bis", followed by a text input field containing "3.9". At the bottom of the dialog box, there are two buttons: "Okay" on the left and "Abbruch" on the right.

Abb. 4.6: Generieren zusätzlicher Bindungen

Weiterhin gibt es die Möglichkeit, eine Tabelle anzulegen, in der Informationen für die Darstellung der Atome eingetragen werden. Berücksichtigt werden Atom-, Ionen- und van der Waalsradien der Elemente. Außerdem können Farbe und Füllmuster für die Unterscheidung von Elementen angegeben werden.

Da die Atomkoordinaten oft aus Rechnungen von Großrechnern stammen, kann man die Daten zwischen Großrechner und dem Atari ST über die RS-232-C Schnittstelle austauschen und sich damit

fehlerträchtige Eintippen der Koordinaten ersparen. Für gängige Rechenverfahren (MOPAC¹⁴⁾, GAUSS80¹⁵⁾) werden fertige Einleseroutinen zur Verfügung gestellt. Weitere können selbst erstellt werden. Der Input/Output kann dabei direkt über die serielle Schnittstelle erfolgen. Man spart sich damit eine sonst vorher notwendige Datenübertragung mit einem Terminalprogramm.

```

Input/Output über:
Disk  RS-232-C
Sende bei Output:
CR    LF
Default (1200/8/0):
Ja    Nein
Okay Abbruch
  
```

Abb. 4.7: Festlegung der Datenschnittstelle

Die Definition eigener Einlesevorschriften für die Koordinaten oder eine Z-Matrix ist stets dann möglich, wenn jeweils pro Atom die Informationen über das Atom und die Koordinaten in einer Zeile untergebracht werden können.

4.2.2 Darstellungsmöglichkeiten

Das Programm bietet eine Vielzahl von Darstellungsmöglichkeiten. Ein Molekül kann als Drahtmodell, als Kugel-Stab-Modell oder in

Form von verschiedenen Kugeln dargestellt werden. Dabei kann festgelegt, welcher Radius eingezeichnet werden soll (Atom-, Ionen oder van der Waals-Radius) (vergl. Abb. 4.8 - 4.10).

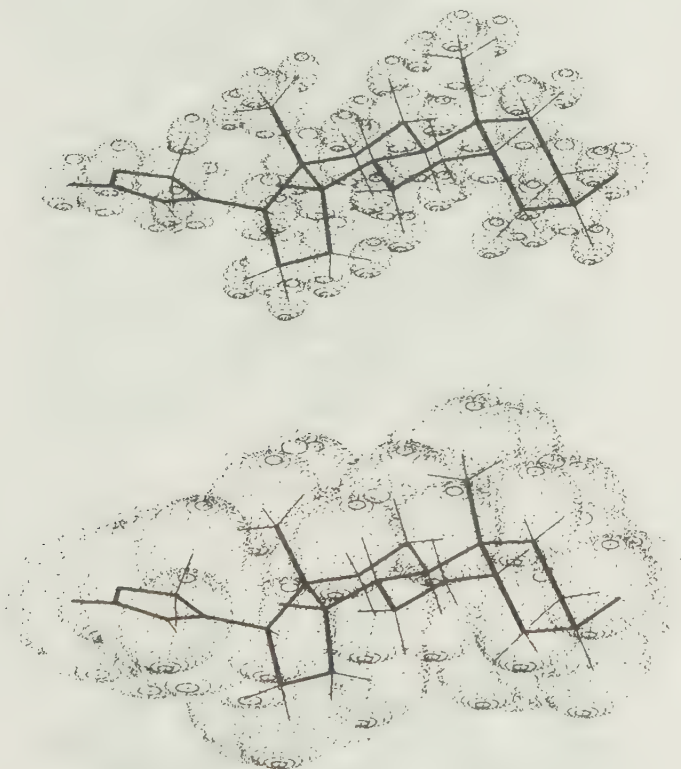


Abb. 4.8: Darstellung mit eingezeichneten Radien (Digitoxigenin)
Oben: Atomradien, unten: v. d. Waalsradien

Es besteht außerdem die Möglichkeit, Stereobilder zu erzeugen. Bei hoher Auflösung (Schwarz/weiß Monitor) werden zwei Bilder nebeneinander dargestellt. Diese können dann mit einer entsprechenden Optik (z. B. Lupenstereoskop¹⁶⁾ oder Stereoskop nach Vögtle¹⁷⁾ betrachtet werden (siehe Abb. 4.11).

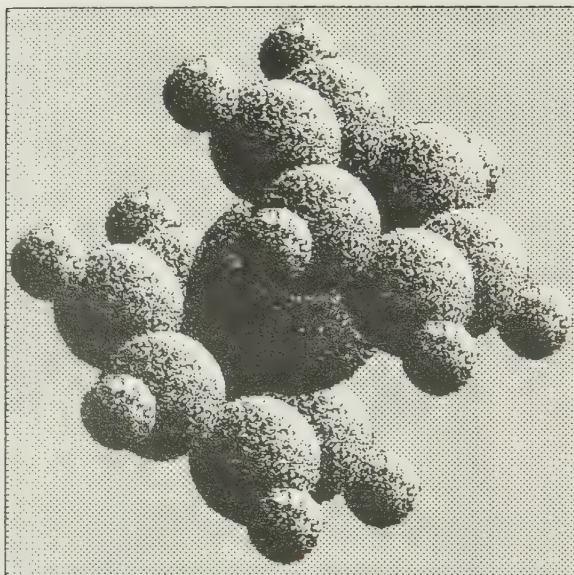


Abb. 4.9: Darstellung als "beleuchtete Kugeln" (Dibenzolchrom)

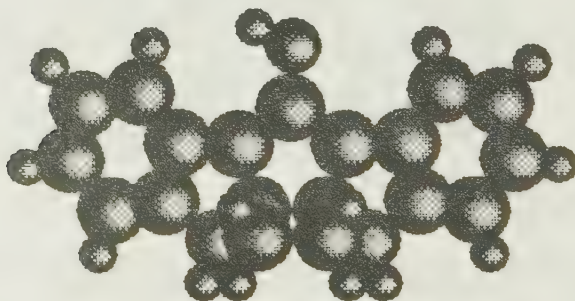


Abb. 4.10: Darstellung als "glänzende Kugeln" (System [20])

Bei mittlerer Grafikauflösung (Farbmonitor) kann ebenfalls ein Stereobild erzeugt werden. Dazu werden nach dem Anaglyphenverfahren zwei farbige Halbbilder erzeugt. Die Betrachtung ist dann mit einer entsprechenden Rot/Grün-Brille möglich (eine Anpassung der Farben an eine vorhandene Rot/Grün-Brille ist möglich).

Weiterhin kann festgelegt werden, ob zwecks besserer Orientierung die gewählten Raumachsen, Bindungen, Atomsymbole und Atomnummern mit eingezeichnet werden sollen. Bei großen Molekülen besteht die Möglichkeit, Ausschnitte bildschirmfüllend zu vergrößern (Zoomeinrichtung).

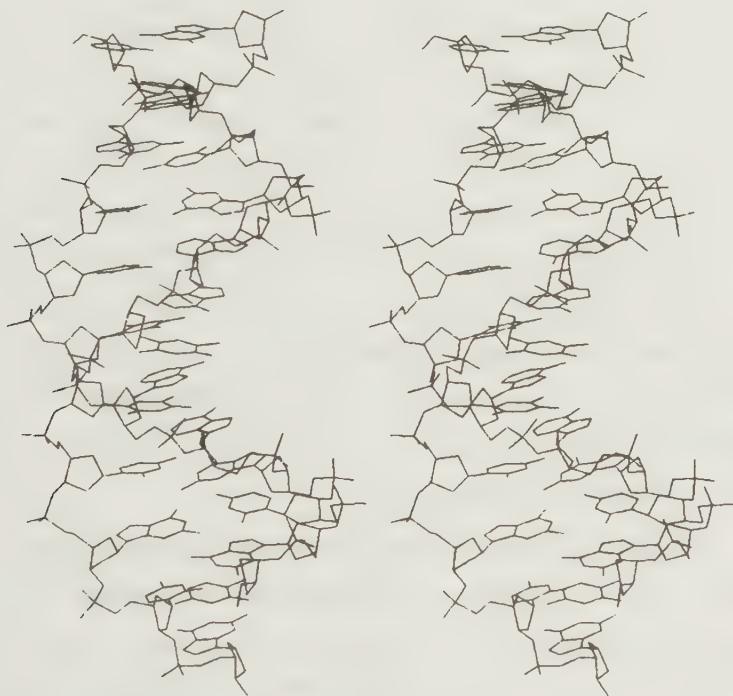


Abb. 4.11: Stereodarstellung (Ausschnitt aus der DNA¹⁸⁾)

Aus bereits berechneten Grafiken können verschiedene Informationen gewonnen werden. Nachdem z. B. zwei Atome auf dem Bildschirm mit der Maus angeklickt worden sind, kann der Abstand der Atome voneinander angezeigt werden. Ebenso kann nach Auswahl dreier Atome der Winkel, den die Atome miteinander bilden, angezeigt werden. Nach Auswahl von vier Atomen wird der resultierende Diederwinkel angezeigt.

Weiterhin kann ein dargestelltes Molekül auf dem Bildschirm mit der Maus verschoben oder bei einer nachfolgenden Darstellung als Hintergrund benutzt werden. Man erhält so die Möglichkeit, durch Überlagerung von Bildern zwei oder mehr Moleküle direkt miteinander zu vergleichen (vergl. Abb. im Abschnitt 3).

Die Lage des Moleküls im Raum kann frei gewählt werden: es kann dazu um alle Raumachsen bewegt werden. Weiterhin besteht die Möglichkeit, eine Bildfolge berechnen zu lassen. Man kann dazu das Molekül eine 360 Grad Drehung um eine der Achsen ausführen lassen oder man gibt einen Winkel vor, um den das Molekül dann vor und zurückschwingt (Rock-Modus). Die mögliche Anzahl der Bilder, die bei einer Bildfolge berechnet werden sollen, ist abhängig vom vorhandenen freien Speicher. Je mehr Speicher vorhanden ist, desto ruckfreier wird die Darstellung bei einer Bildfolge. Die Geschwindigkeit, mit der der erzeugte "Film" abläuft, kann frei gewählt werden.

Neben der Darstellung im einer parallel Projektion gibt es die perspektivische Projektion. Bei dieser Darstellungsart kann der Abstand des Betrachters vom Molekül gewählt werden. Bei kleinen Abständen tritt dann eine entsprechende Verzerrung bei nah am Betrachter liegenden Bindungen auf (vergl. Abb. 4.12).

Erzeugte Grafiken können abgespeichert und auch als Hintergrund wieder geladen werden. Für die Speicherung stehen verschiedene Grafikformate zur Verfügung, so daß erzeugte Bilder nachträglich mit diversen Grafikprogrammen nachbearbeitet werden können.

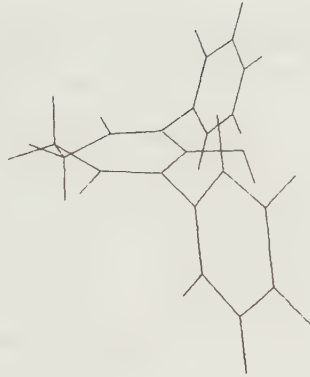


Abb. 4.12: Perspektivische Projektion (System [20])

Ein Ausdruck der Grafiken ist ebenfalls möglich. Dabei kann zwischen der gewöhnlichen Bildschirmhardcopy (640*400 Punkte), einer mittleren Auflösung (1920*1200 Punkte) und - bei entsprechenden Druckern - auch der höchsten Auflösung gewählt werden (3840*2400 Punkte). Bei der zuletzt genannten Auflösung erhält man gegenüber der einfachen Bildschirmhardcopy eine Verbesserung der Auflösung um den Faktor $36^{19)}$.

4.2.3 Datenkompatibilität

Das Programm liegt in zwei Versionen vor: eine Public-Domain-Version, die frei kopierbar ist, jedoch nicht veräußert werden darf. Es handelt sich dabei um ein voll funktionsfähiges Programm, bei dem allerdings nicht alle der genannten Möglichkeiten implementiert sind. Die erweiterte Version²⁰⁾ ist datenkompatibel zum Public-Domain-Programm.

4.3 Z-Matrix

Die Z-Matrix ermöglicht eine vereinfachte Eingabe der Geometrie. Diese Routine entspricht der aus dem MNDO-Programm von M.J.S. Dewar in der MOPAC-Version 2.0¹⁴). Man kann daher mit dem Programm "ChemGraf" erstellte Z-Matrizen direkt in die MNDO-Rechnungen übernehmen.

5 Darstellung der Modellverbindungen

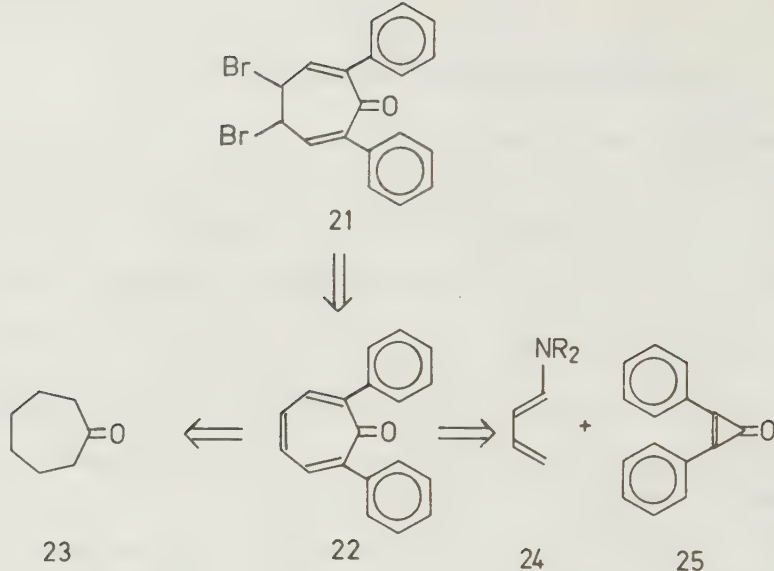
Die MNDO-Rechnungen haben gezeigt, daß die von uns aufgrund der ersten qualitativen Überlegungen als optimal bezeichnete Verbindung [19] für das Modell in Bezug auf den oberen Kreisprozeß zwar nicht geeignet ist, sehr wohl aber für den unteren, und damit auch für den Gesamtkreisprozeß. Deshalb wurde, wie von Anfang an bereits vorgesehen, das dibromsubstituierte Derivat [21] als Vertreter der Verbindung [19] trotz der sehr zeitaufwendigen Synthese vorgezogen und dargestellt, um daran zumindest den unteren Kreisprozeß möglicherweise experimentell auf das vorhergesagte Verhalten des Anions zu überprüfen. Dabei war die Frage von besonderem Interesse, ob sich [21] in der protonierten Form stabilisieren ließe und ob bzw. unter welchen Bedingungen [21] das gewünschte photochemische Verhalten - nämlich die Bicyclisierung - zeigte. Die laut MNDO-Rechnung noch besser geeignete Verbindung [20] wird derzeit im Rahmen der Dissertation Paust (Arbeitskreis Stohrer) präparativ darzustellen versucht.

5.1 Darstellungsmethoden

Die Verbindung [21] kann durch Bromierung von [22] erhalten werden, das seinerseits auf zwei grundsätzlich verschiedenen Wegen dargestellt werden kann:

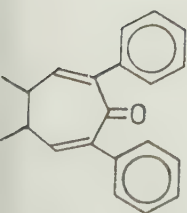
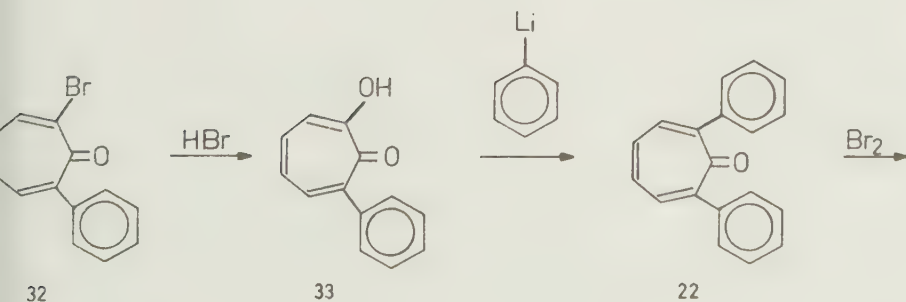
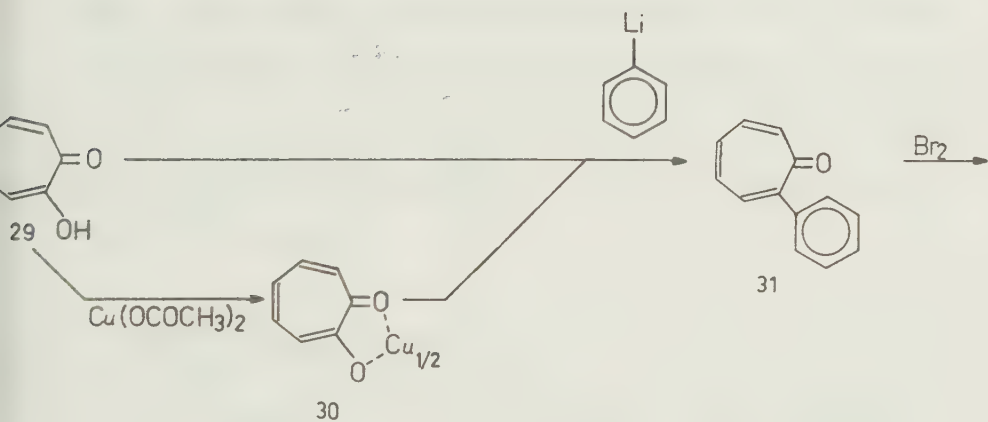
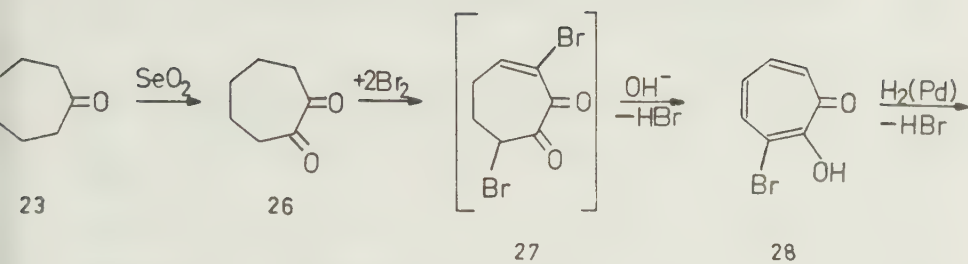
Im einen Fall werden ausgehend vom Cycloheptanon [23] zunächst die Doppelbindungen und anschließend die Phenylreste eingeführt.

Im anderen Fall ist die Diels-Alder-Addition der Verbindungen [24] und [25] die Schlüsselreaktion. Im folgenden werden die beiden Darstellungsmethoden kurz skizziert.



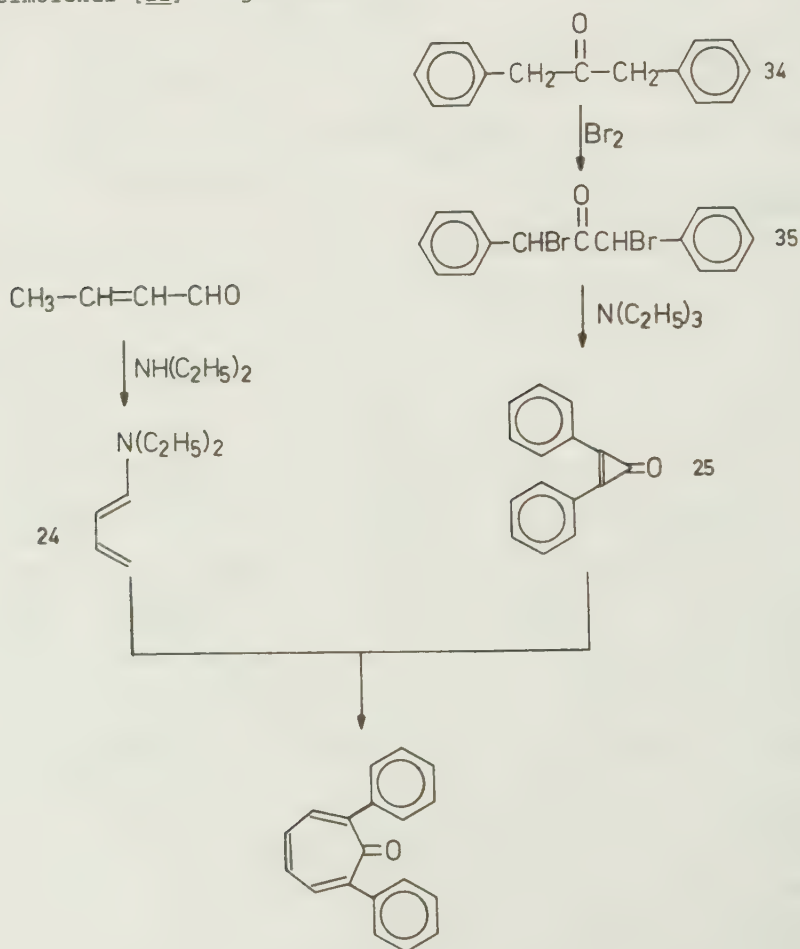
5.1.1 Synthese von 2,7-Diphenyltropen [22] ausgehend von Cycloheptanon [23]

Cycloheptanon [23] wird einer Riley/Gray²¹⁾ Selendioxid Oxidation unterworfen und liefert das 1,2-Cycloheptadion [26]²²⁾, das in Eisessig über die nicht isolierbare Zwischenstufe [27] in das Bromtropolon [28]²³⁾ überführt wird. Reduktion in Gegenwart von Palladium auf Kohle liefert das Tropolon [29]²³⁾, das direkt oder über das Kupfersalz [30]²⁴⁾ mit Phenyllithium zum α -Phenyltropen [31]²⁵⁾ umgesetzt wird. Bromierung liefert [32] und anschließende Behandlung mit HBr/Eisessig führen zum α -Phenyltropolon [33]²⁶⁾. Erneute Umsetzung mit Phenyllithium liefert 2,7-Diphenyltropen [22]²⁷⁾, dessen Bromierung schließlich zur Zielverbindung [21]²⁸⁾ führt. Das Bromderivat wurde hergestellt, weil sich die Doppelbindung zwischen C4-C5 spezifisch bromieren, nicht aber spezifisch hydrieren ließ.



5.1.2 Darstellung von 2,7-Diphenyltropon [22] über die Diels-Alder-Reaktion

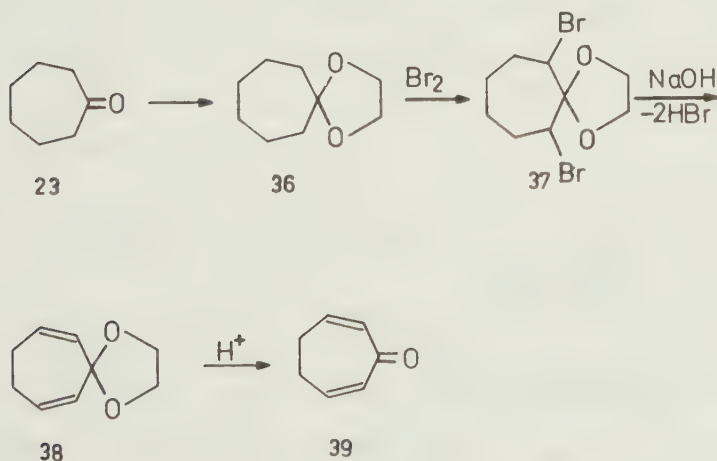
Phenylelessigsäure wird durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Phenylelessigsäureanhydrid überführt und liefert nach Erhitzen auf 180°C unter Decarboxylierung *sym*-Diphenylaceton [34]²⁹⁾. Das Bromierungsprodukt [35]³⁰⁾ führt nach Behandlung mit Triethylamin zum Diphenylcyclopropenon [25]³¹⁾. Crotonaldehyd und Diethylamin liefern das Dien [24]³²⁾ für die Diels-Alder-Addition mit [25], bei der durch nachfolgende Umlagerung unter Ringerweiterung das Zielmolekül [22]³³⁾ gebildet wird.



5.1.3 Darstellung von 2,6-Cycloheptadienon [39]

Um den Einfluß der Substituenten überprüfen zu können, wurde zu Vergleichszwecken auch die unsubstituierte Verbindung dargestellt.

Cycloheptanon [23] wird mit Ethylenglykol und p-Toluolsulfonsäure in Benzol am Wasserabscheider gekocht und liefert das Ketal [36]³⁴⁾. Die Bromierung des Ketals in absolutem Ether liefert nahezu quantitativ das *trans* - 2,7-Dibromcycloheptanonethylenketal [37]³⁵⁾. 72 stündiges Kochen am Rückfluß in methanolischer NaOH liefert das 2,6-Cycloheptadienethylenketal [38]³⁵⁾, das durch saure Abspaltung der Schutzgruppe in das 2,6-Cycloheptadienon [39]³⁵⁾ überführt wird.

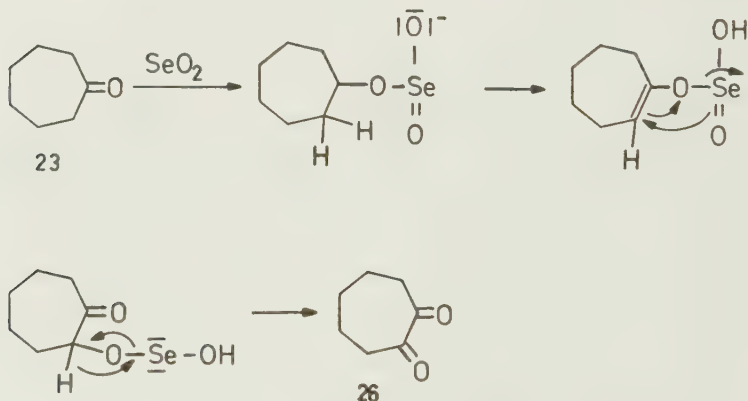


5.2 Beschreibung der Versuche

5.2.1 Ausgehend von Cycloheptanon

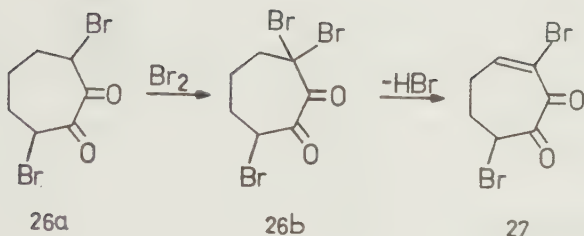
5.2.1.1 1,2-Cycloheptadion [26]

Cycloheptanon [23] wird bei 80°C einer Riley/Gray²¹⁾ Selendioxid-Oxidation unterworfen und liefert mit 70-90% Ausbeute 1,2-Cycloheptadion [26]. Das Diketon zersetzt sich innerhalb einer Woche (Dunkelfärbung). Es empfiehlt sich, das Selendioxid fein zu mörsern, da es sonst nur schlecht in Lösung gebracht werden kann. Das ausgefallene Selen kann nach Oxidation wieder verwendet werden.



5.2.1.2 Bromtropolon [28]

Behandelt man das Dion [26] bei 0°C in Eisessig mit zwei Mol Brom, erhält man über die Zwischenstufen [26a] und [26b] unter Abspaltung von Bromwasserstoff die Verbindung [27]. Verbindung [27] ist instabil und spaltet bereits bei Raumtemperatur Bromwasserstoff ab. Die Eliminierung gelingt schnell und quantitativ, wenn man [27] mit warmer NaOH-Lösung behandelt.



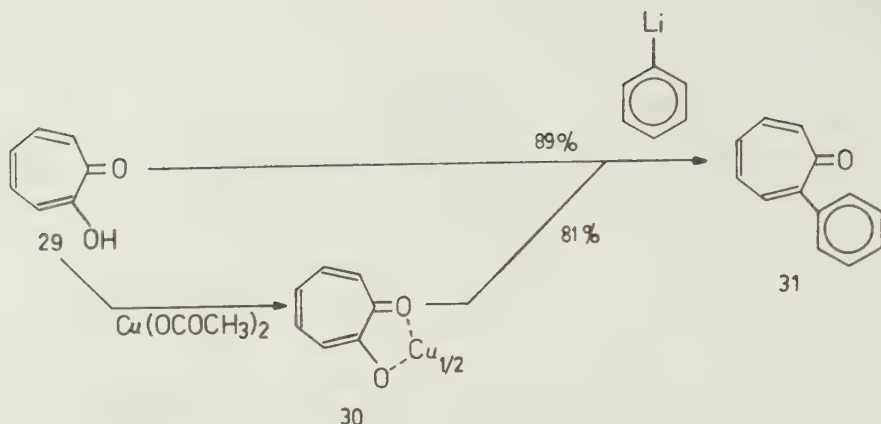
Die erhaltene tief gelbe Lösung liefert nach Abkühlung das hochkristalline Natriumsalz des Bromtropolons [28]. Die Gesamtausbeute an reinem Natriumsalz bezogen auf das eingesetzte Dion [26] beträgt 25%.

5.2.1.3 Tropolon [29]

Das Natriumsalz [28] wird in Gegenwart von Palladium auf Kohle hydriert. Nach Aufnahme eines Mols Wasserstoff (etwa 3 Stunden) wird die Reduktion abgebrochen. Das erhaltene kirschrote Filtrat wird eingeeengt und liefert mit 70% Ausbeute Tropolon [29] in Form von langen, fast farblosen Nadeln.

5.2.1.4 2-Phenyltropon [31]

Die Umsetzung des Tropolons [29] zum α -Phenyltropon [31] kann sowohl direkt mit frisch hergestelltem Phenyllithium mit einer Ausbeute von 55% oder über den Weg des Kupfertropolons [30] mit einer Ausbeute von 60% erreicht werden.



5.2.1.5 7-Brom-2-phenyltropon [32]

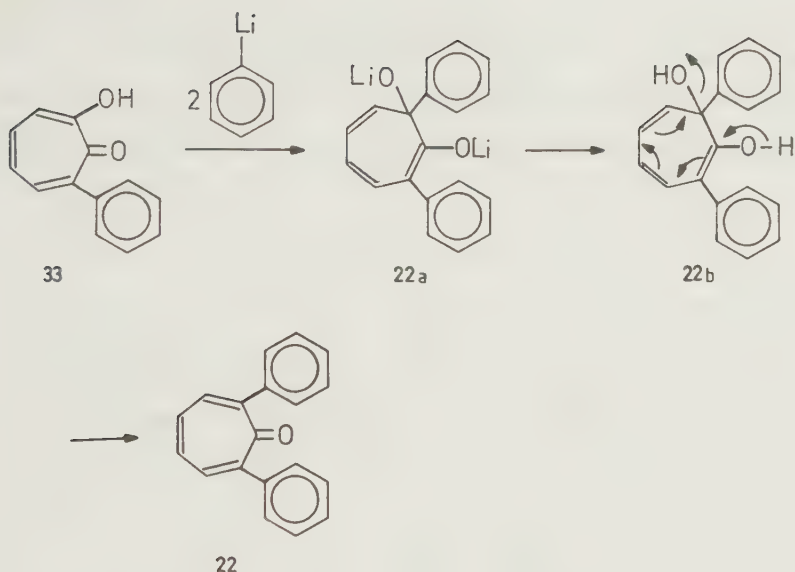
Die Bromierung von [31] in Eisessig liefert zunächst ein Öl, das aber nach leichter Erwärmung und anschließender Abkühlung leicht auskristallisiert. Die Bromierung in Tetrachlorkohlenstoff dagegen verläuft über ein öliges Zwischenprodukt, das beim Erhitzen in Gegenwart einer geringen Menge an Pyridin Bromwasserstoff abspaltet und dann das 7-Brom-2-phenyltropon [32] liefert.

5.2.1.6 α -Phenyltropolon [33]

Die Behandlung von [32] mit wässriger Bromwasserstoffsäure in Eisessig führt zu einer säurekatalysierten Substitution des Broms durch eine Hydroxygruppe und liefert das α -Phenyltropolon in Form eines grünen Kupfersalzes [33a], aus dem nach Behandlung mit Schwefelwasserstoff in Chloroform das α -Phenyltropolon [33] freigesetzt wird.

5.2.1.7 2,7-Diphenyltropon [22] aus α -Phenyltropolon [33]

Die Umsetzung von [33] mit Phenyllithium in Ether liefert über die Zwischenstufen [22a] und [22b] mit einer Ausbeute von 55% 2,7-Diphenyltropon [22].



5.2.1.8 2,7-Diphenyl-4,5-dibromocyclohepta-2,6-dienon [21]

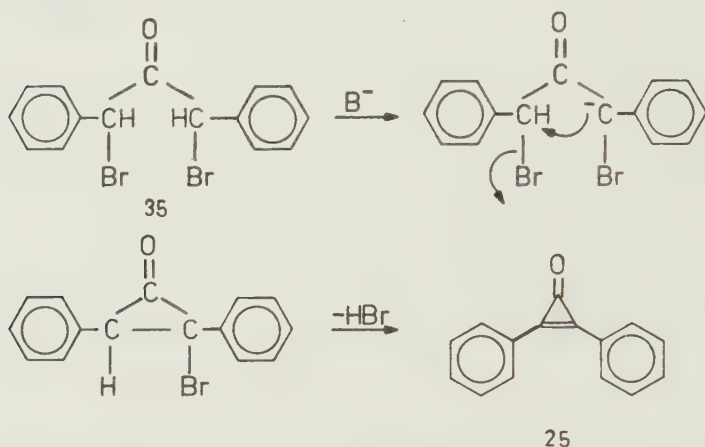
Die Bromierung von [22] in Eisessig bei Raumtemperatur schließlich liefert die Zielverbindung [21]. Die in der Literatur angegebene Ausbeute von 51%²⁸⁾ konnte in keinem der insgesamt acht durchgeführten Ansätze reproduziert werden; die beste Ausbeute lag bei 32%, häufig aber noch darunter.

5.2.2 Darstellung von 2,7-Diphenyltropon aus Diphenylcyclopropenon

5.2.2.1 Diphenylcyclopropenon [25]

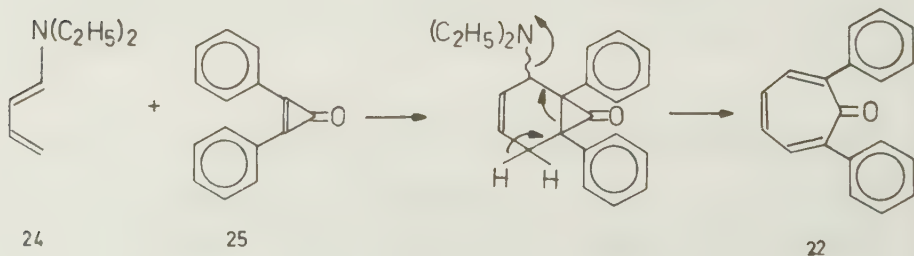
Behandelt man [35] mit Triethylamin in Methylenchlorid bei Raumtemperatur, erhält man mit 37%-44% Ausbeute über eine Favorskii-ähnliche Reaktion das Diphenylcyclopropenon [25]^{30), 36)}. Bei

der Zugabe des 1,3-Dibrom-1,3-diphenylacetons [35] färbt sich die zunächst farblose Lösung tief rot. Diese Verunreinigung stört bei der anschließenden Aufarbeitung erheblich und ist nur unter deutlichen Ausbeuteverlusten säulenchromatographisch aus dem Produkt zu entfernen.



5.2.2.2 2,7-Diphenyltropon [22] aus Diphenylcyclopropenon [25]

Die Kondensation des Diphenylcyclopropenons [25] mit 1-Diethylamino-1,3-butadien [24] liefert in einer Diels-Alder-Reaktion mit nachfolgender Umlagerung unter Ringerweiterung mit 48% Ausbeute das 2,7-Diphenyltropon [22].



5.3 Vergleich der Darstellungsmethoden

Die Darstellung des 2,7-Diphenyltropons über die Diels-Alder-Reaktion ist der Darstellung ausgehend vom Cycloheptanon eindeutig vorzuziehen.

Für diesen Weg spricht die deutlich geringere Anzahl der Reaktionsschritte, die allerdings durch teurere Ausgangschemikalien erkaufte werden muß.

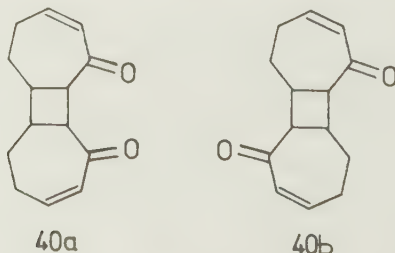
Ein allerdings erheblicher Nachteil dieses Weges ist die aufwendige säulenchromatographische Reinigung des Diphenylcyclopropenons [25].

Ziel der photochemischen Untersuchungen war, nachzuprüfen, inwieweit die für das Modell geeignete Verbindung [21] in der protonierten Form die für das Modell geforderte photochemische Bicyclisierung überhaupt zeigt und wenn ja, unter welchen bestmöglichen Bedingungen.

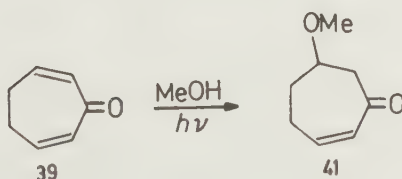
Die Photochemie der gekreuztkonjugierten cyclischen Dienone in protischen wie aprotischen Lösungsmitteln wird entscheidend von der Ringgröße beeinflusst. Bei den wohlbekannten Umlagerungen der 2,5-Cyclohexadienone werden die elektronisch angeregten Dienone als reaktive Spezies angenommen³⁷⁾. Im Gegensatz dazu verlaufen die photochemisch induzierten Umlagerungen bei sieben- bzw. achtgliedrigen cyclischen Dienonen über ein Molekül im Grundzustand³⁸⁾.

6.1 Die Photochemie des Cycloheptadienons [39]

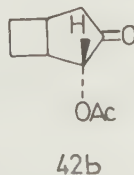
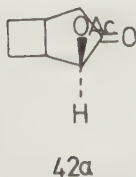
Das photochemische Verhalten des Cycloheptadienons ist sehr stark vom eingesetzten Lösungsmittel abhängig. In inerten Lösungsmitteln wie z. B. CH_2Cl_2 wird nur die schnelle Zersetzung des Ausgangsmaterials beobachtet bzw. man erhält nur unlösliche, dimere bzw. polymere Produkte. So liefert die Bestrahlung in Cyclohexan ein Gemisch der stereoisomeren Cyclodimeren [40a] (Kopf-Kopf-Kopplung) und [40b] (Kopf-Schwanz-Kopplung)³⁸⁾.



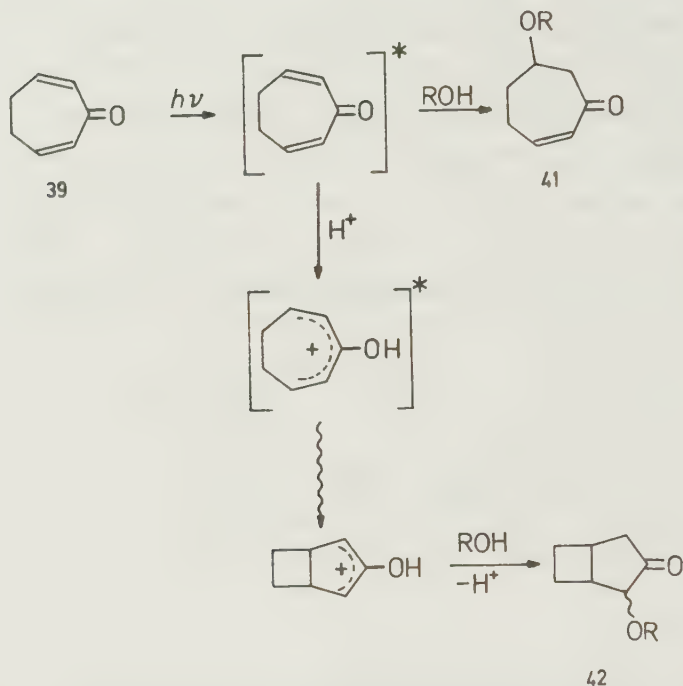
Da die Umsetzung der Modellverbindung in protischen Lösungsmitteln durchgeführt wird (nicht die Photochemie des Cycloheptadienons, sondern die des 1-OH-substituierten Cycloheptadienylums soll untersucht werden), und die Reaktion entscheidend von der Nukleophilie des Lösungsmittels beeinflusst wird, stört dieses Reaktionsverhalten jedoch nicht weiter. Bei der Bestrahlung von 2,6-Cycloheptadienon [39] in Methanol - einem starken Nucleophil - erhält man den monocyclischen Methylether [41] als Hauptprodukt.



Bei der 20 stündigen Bestrahlung des Dienons in einem weniger nucleophilen, aber stärker protischen Lösungsmittel (z. B. Essigsäure) bei Raumtemperatur erfolgt Ringschluß und liefert ein etwa 1/1 Gemisch der endo- [42a] und exo-Isomeren [42b]³⁸⁾. Ein analoges Verhalten wird auch beim 2,7-Cyclooctadienon³⁹⁾ und beim 2,8-Cyclononadienon⁴⁰⁾ in protischen Lösungsmitteln beobachtet.



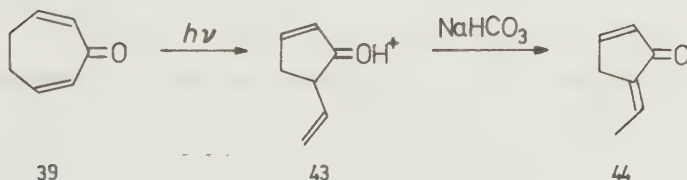
Folgendes allgemeines Reaktionsschema läßt sich aufstellen:



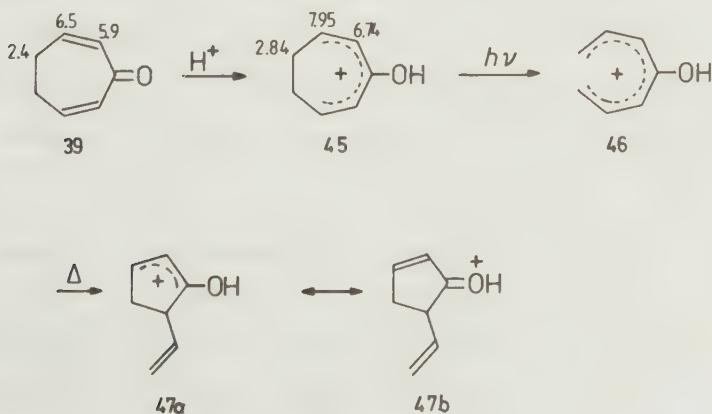
Ob dabei - wie hier formuliert und in der Literatur³⁸⁾ postuliert - die Protonierung im angeregten Zustand stattfindet oder ob die Protonierung im Grundzustand und dann erst die Anregung zum protonierten angeregten Zustand abläuft, hängt ab von der Basizität der Verbindung im Grundzustand und der Basizität der elektronisch angeregten Verbindung. Dieses hängt wiederum von der Art des Anregungszustandes ($n \longrightarrow \pi^*$ oder $\pi \longrightarrow \pi^*$ Übergang, Singulett- oder Triplettzustand) ab. Diese Fragestellung wurde aber im Rahmen der Untersuchungen nicht weiter verfolgt.

Bestrahlung unter stark sauren Bedingungen in Fluorsulfonsäure bei -78°C führt dagegen zum Umlagerungsprodukt [43], das beim

Auftauen auf Raumtemperatur und vorsichtigem Neutralisieren mit Natriumhydrogencarbonat neben Polymeren das stabilere Isomere [44] liefert⁴¹⁾.



Bei der Protonierung des 2,6-Cycloheptadienons in Fluorsulfonsäure zeigt sich im ^1H -NMR-Spektrum eine deutliche Tieffeldverschiebung der olefinischen Protonen um bis zu 1.45 ppm⁴²⁾. Unter Lichteinwirkung erfolgt nicht die gewünschte Bicyclisierung, sondern eine elektrocyclische Ringöffnung zum reaktiven Kation [46], das dann konrotatorisch (thermisch kontrolliert) zum protonierten, fünfgliedrigem Keton [47] cyclisiert⁴¹⁾.



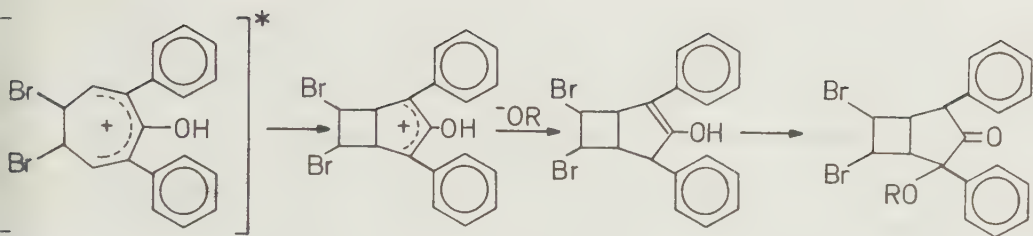
Bei Bestrahlung in Essigsäure bei Raumtemperatur wird also tatsächlich die von uns gewünschte und für das Modell unabdingbar notwendige Bicyclisierung gefunden, wenngleich das bicyclische Allylkation nur intermediär auftritt und sofort mit einem Nucleophil zum bicyclischen Keton weiterreagiert.

Unter stärker sauren Bedingungen bei tiefer Temperatur hingegen wird nicht dieses von uns gewünschte Bicyclisierungsprodukt gefunden, sondern es findet eine andere elektrocyclische, wenn auch für das Modell tödliche Reaktion statt, nämlich nicht die Bicyclisierung, sondern die Ringöffnung der Bindung C4-C5. Damit stellen sich die für von uns dargestellte Verbindung [21] zwei Fragen. Zum einen: unter welchen Bedingungen findet die von uns gewünschte Bicyclisierung zum Nachteil der Ringöffnung der Bindung C4-C5 statt? Zum zweiten: unter welchen Bedingungen - wenn überhaupt - ist es möglich, daß intermediär bei der Bicyclisierung gebildete Allylkation so zu stabilisieren, daß es für Redoxreaktionen zugänglich ist?

6.2 Die Photochemie des 2,7-Diphenyl-4,5-dibromcyclohepta-2,6-dienons [21]

In Analogie zur Modellverbindung [39] wurde das photochemische Verhalten des 2,7-Diphenyl-4,5-dibromcyclohepta-2,6-dienons [21] untersucht.

Die Bestrahlung in Eisessig bei Raumtemperatur liefert wie erwartet das bicyclische Additionsprodukt [48], was als Indiz dafür gewertet wird, daß photochemisch induziert die gewünschte Bicyclisierung tatsächlich stattfindet, und damit [21] für die Elektronenpumpe im Prinzip geeignet sein sollte.



48

Unter stark sauren Bedingungen (HCl/SbCl_5 in CH_2Cl_2) erhält man nach Zugabe des Antimonpentachlorids sofort eine tief rote Lösung. Diese Lösung ist bei -20°C mehrere Stunden lang haltbar und liefert ein einheitliches, aber komplexes $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum. [21] scheint darin in seiner protonierten Form vorzuliegen (Tieffeldverschiebung der olefinischen Protonen um 1.3 ppm). Dabei fällt auf, daß auch die Protonen der Phenylreste stark (um ca. 1.5 ppm) nach tieferem Feld verschoben sind. Ob eine Mehrfachprotonierung vorliegt bzw. wie die genaue Struktur der gebildeten Spezies aussieht, konnte nicht geklärt werden. Nach Auftauen der Lösung auf Raumtemperatur erhält man [21] neben nicht näher untersuchten öligen Verunreinigungen zurück.

Bei der Bestrahlung der tief roten Lösung bei -20°C zersetzt sich das SbCl_5 innerhalb von 30 min. Die Verwendung von Kantenfiltern ($\lambda_{\text{max}} = 475 \text{ nm}$ bzw. $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$) bei der Bestrahlung vermindert bzw. verhindert die Zersetzung des Antimonpentachlorids. Dafür findet aber auch keine sonstige Reaktion mehr statt (keine Änderungen in den UV-Spektren).

Weitere Untersuchungen verboten sich aus zeitlichen Gründen.

MO-theoretische Überlegungen lassen erwarten, daß es mit Hilfe eines Kreisprozesses (vergl. Abb. 7.1a) bestehend aus einer photochemischen pericyclischen Reaktion $M^+ \longrightarrow B^+$, einer Reduktion $B^+ \longrightarrow B^\bullet$ bzw. $B^+ \longrightarrow B^-$, einer thermischen pericyclischen Reaktion $B^\bullet \longrightarrow M^\bullet$ bzw. $B^- \longrightarrow M^-$ und einer Oxidation $M^\bullet \longrightarrow M^+$ bzw. $M^- \longrightarrow M^+$ möglich sein sollte, lichtinduziert Elektronen von einem niedrigen Energieniveau, nämlich dem des SOMO in $B^\bullet$ bzw. dem des HOMO in B^- , auf ein höheres Energieniveau, nämlich dem des SOMO im $M^\bullet$ bzw. des HOMO in M^- , anzuheben. Dieser Kreisprozeß wird entweder vollständig durchlaufen oder aber nur die obere Hälfte. Wesentlich dabei ist, daß die Elektronenaffinitäten $B^+ \longrightarrow B^\bullet$ bzw. $B^+ \longrightarrow B^-$ betragsmäßig größer sind als die entsprechenden Ionisierungsenergien $M^\bullet \longrightarrow M^+$ bzw. $M^- \longrightarrow M^+$.

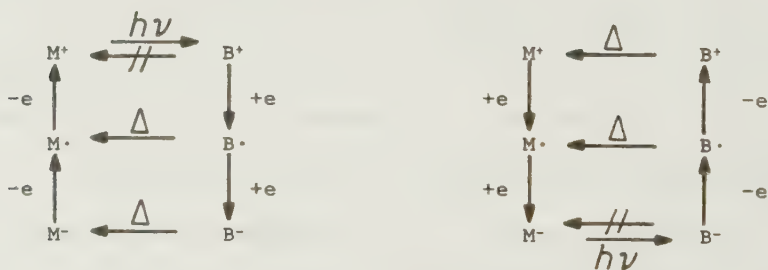


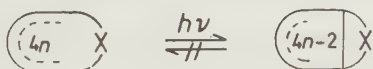
Abb. 7.1: a) "normale"

b) inverse Elektronenpumpe

Eine entsprechende inverse Elektronenpumpe (vergl. Abb. 7.1b), bei der die Elektronen lichtinduziert vom energetisch tiefen Niveau des HOMO in M^- zum hohen Niveau in B^- angehoben werden, ist ebenfalls denkbar. Bei dieser inversen Elektronenpumpe wird entweder der gesamte Kreisprozeß oder aber nur die untere Hälfte durchlaufen. Wesentlich ist, daß die Elektronenaffinität von $M^\bullet$

$\longrightarrow M^-$ bzw. $M^\bullet \longrightarrow M^-$ betragsmäßig größer ist als die Ionisierungsenergie von $B^- \longrightarrow B^\bullet$ bzw. $B^- \longrightarrow B^+$.

Die für den Kreisprozeß notwendigen Bedingungen erfüllen besonders cyclische Systeme mit linear konjugierten $4n$ π -Elektronen und kleiner Brücke X , da diese photochemisch zur disrotatorischen Bicyclisierung fähig sind, die thermisch erlaubte konrotatorische Rückreaktion aus sterischen Gründen aber nicht möglich ist.



Durch geeignete Wahl der Substituenten am Ring läßt sich die energetische Lage der Grenzorbitale und damit die Ionisierungsenergie/Elektronenaffinität im Monocyclus bzw. Bicyclus im Sinne des Modells gezielt beeinflussen.

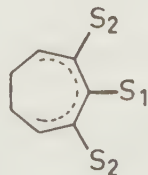
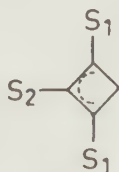


Abb. 7.2: a) das cyclische Allylsystem b) das Pentadienylsystem

<u>10</u> : $S_1 = H, S_2 = H$	<u>16</u> : $S_1 = H, S_2 = H$
<u>11</u> : $S_1 = CN, S_2 = H$	<u>17</u> : $S_1 = OH, S_2 = H$
<u>12</u> : $S_1 = H, S_2 = NH_2$	<u>18</u> : $S_1 = OH, S_2 = CN$
<u>13</u> : $S_1 = CN, S_2 = NH_2$	<u>19</u> : $S_1 = OH, S_2 = \emptyset$
<u>14</u> : $S_1 = \emptyset, S_2 = H$	

Am cyclischen Allylsystem (Abb. 7.2a) als Modell für die inverse Elektronenpumpe wurden MNDO-Rechnungen durchgeführt, um diesen Einfluß der Substituenten auf Elektronenaffinität bzw. Reduktionspotential zu testen. Am Pentadienylsystem (Abb. 7.2b) als

Modell für die "normale" Elektronenpumpe wurden MNDO-Rechnungen zur Konzipierung chemisch realistischer Kandidaten zur möglichen Realisierung der lichtinduzierten Elektronenpumpe durchgeführt.

Die qualitativen Überlegungen über den Substituenteneinfluß werden im Falle des cyclischen Allylsystems bestätigt:

Das unsubstituierte System [10] eignet sich erwartungsgemäß nicht für die inverse Elektronenpumpe. Im System [11] wird der untere, im System [12] der obere Kreislauf durchlaufen. In System [13], das gewissermaßen die Systeme [11] und [12] "vereint", werden - sowohl oberer als auch unterer Kreislauf durchlaufen. Im System [15] ist die untere Hälfte des Kreisprozesses für das Modell gut geeignet.

Nicht unerwartet, aber für das Modell schädlich, ist die Tatsache, daß der Substituent $S_2 = \text{NH}_2$ aus der destabilisierenden Konjugation in den bicyclischen Anionen [12] und [13] durch starke Umhybridisierung ausweicht, so daß die gewünschte energetische Anhebung des HOMO's in B^- ausbleibt.

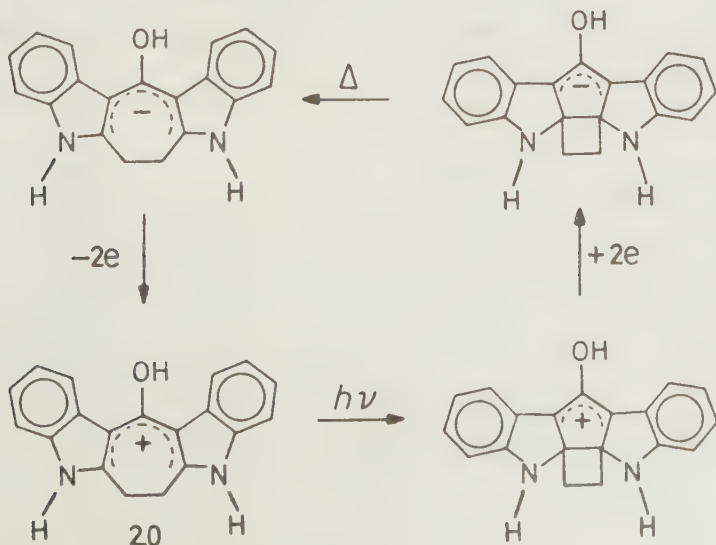
Völlig unverständlich ist, daß in den MNDO-Rechnungen im Falle des monocyclischen Radikals [14] mit $S_2 = \emptyset$ die beiden Phenylreste vollständig aus der Konjugation herausgedreht sind und damit nichts zur Stabilisierung des SOMO's im monocyclischen Radikal beitragen.

Beim Pentadienylsystem ist der Einfluß der Substituenten ähnlich dem für das cyclische Allylsystem gefundenen:

Das unsubstituierte System [16] ist erwartungsgemäß für das Modell ungeeignet. Im System [17] wird der obere Teilprozeß günstig beeinflusst, im System [18] werden oberer und unterer

Teilprozeß günstig beeinflusst. Im System [19] ist der untere Teilkreisprozeß für das Modell geeignet. Beim bicyclischen Radikal [19] drehen die Phenylreste wiederum aus der Konjugation heraus und tragen damit nichts zur Stabilisierung des SOMO's im Radikal bei. Demzufolge wird die obere Hälfte des Kreisprozesses nicht beeinflusst. Die OH-Gruppe dreht - ähnlich der NH₂-Gruppe im Allylsystem - in den monocyclischen Anionen [17], [18] und [19] aus der erwünschten destabilisierenden Konjugation heraus und zeigt damit nicht den gewünschten Einfluß.

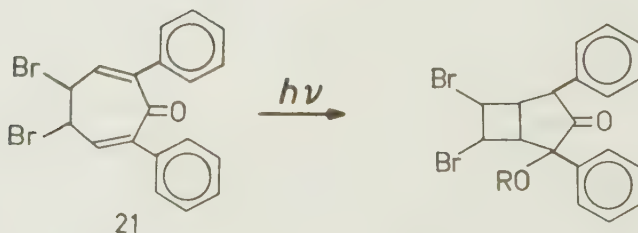
Die Ergebnisse zeigen, daß die qualitativ konzipierten Modellsubstanzen daran leiden, daß durch ein Herausdrehen der Substituenten aus der Konjugation deren Substituenteneinfluß zunichte gemacht wird. Um den geforderten Einfluß der Substituenten aufrecht zu erhalten, muß eben dieses Herausdrehen aus der Konjugation verhindert werden. Dies läßt sich durch Fixieren der Geometrie in einem Ringsystem realisieren. Ein derartiges System stellt das Pentadienyl-diindol-System [20] dar.



Die MNDO-Rechnungen zeigen, das dieses System optimal für die lichtinduzierte Elektronenpumpe geeignet sein sollte.

Um die Ergebnisse der MNDO-Rechnungen grafisch darstellen zu können, wurde das Programm "ChemGraf" entwickelt. Das Programm verfügt über eine komfortable Benutzeroberfläche, die eine bequeme und einfache Handhabung ermöglicht. Es bietet aufgrund vorhandener Schnittstellen die Möglichkeit, die Ergebnisse aus unterschiedlichen Rechnungen (z. B. MNDO, GAUSS80, MM2P) direkt weiterverarbeiten zu können. Zahlreiche Darstellungsmöglichkeiten wie u. a. Drahtmodell, Kugel-Stab-Modell und stereoskopische Darstellung sind implementiert.

Die Modellverbindung [21] für das Pentadienylsystem wurde präparativ auf zwei verschiedenen Wegen dargestellt, wobei der zweite, kürzere, zugleich aber auch ökonomisch teurere Weg vorzuziehen ist. Die Experimente haben gezeigt, daß die Protonierung der Verbindung [21] in stark saurem Milieu möglich ist und eine bei -20°C stabile Verbindung liefert, die allerdings nicht die erhoffte photochemische Bicyclisierung zeigte. Diese photochemische Bicyclisierung findet hingegen in essigsauerm Milieu statt.



11

8.1 Allgemeines

Die verwendeten Lösungsmittel werden, sofern nicht anders angegeben, nach den üblichen Methoden absolutiert⁴³⁾.

Die ¹H-NMR-Spektren sind teilweise mit einem 60 MHz - Gerät EM 360 der Firma Varian aufgenommen, während die FT-¹H- und FT-¹³C-NMR-Spektren mit einem Bruker WH - 360 MHz - Gerät gemessen sind.

Für die Aufnahme der IR - Spektren wird das Gerät IR-400 der Firma Shimadzu verwendet.

Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert.

Die gaschromatische Überprüfung der Produkte wird mit einem Gerät 3700-GC der Firma Varian durchgeführt. Verwendet werden die Säulen 1.5% OV 101 Cromosorb W/AP, 80 - 100 Mesh, 5 x 1/8 Zoll und 5% Ucon LB 550-X auf Cromosorb W/AW-DMCS, 80 -100 Mesh, 3m x 1/8 Zoll. Für die Dünnschichtchromatographie werden Kieselgel-Fertigplatten Polygram Sil G/UV₂₅₄ von Machery und Nagel benutzt.

Die Bestrahlungsexperimente werden mit einer Quecksilber-Höchst-drucklampe (Wellenbereich 250 - 700 nm) HBO 200 W/4 (Osram) durchgeführt.

Die Durchführung der MO-Rechnungen erfolgt auf einer Siemens-Rechenanlage 7880 unter dem Betriebssystem BS-3000. Die Berechnungen werden mit dem Programm MNDO¹¹⁾ durchgeführt. Die Geometrien werden ausgehend von Standardwerten für Bindungslängen und -winkel total optimiert. Die Rechenzeiten (CPU-Zeiten) liegen im Bereich von wenigen Minuten bis zu zehn Stunden. Die optimierten

Z-Matrizen sind im Anhang aufgeführt.

Die grafische Darstellung der optimierten Geometrien erfolgt mit dem Programm ChemGraf²⁰⁾ auf Rechnern der Atari ST Serie.

8.2 Synthesevorschriften

8.2.1 Darstellung von 2,7-Diphenyltropion aus α -Phenyltropolon

8.2.1.1 1,2-Cycloheptadion [26]

Eine Lösung von 56 g (0.5 mol) Cycloheptanon [23] in 120 ml absolutem Ethanol wird in einem 1 l Kolben mit Rückflußkühler und Tropftrichter vorgelegt. 55.5 g (0.5 mol) fein gepulvertes Selen-dioxid werden in einer Mischung aus 80 ml absolutem Ethanol und 260 ml 95%igem Ethanol gelöst und in den Tropftrichter eingebracht. Die Cycloheptanon/Ethanol-Lösung wird unter Rückfluß erhitzt, und die Selendioxdlösung wird über einen Zeitraum von 1½ Stunden zugegeben. Es wird noch für sechs Stunden unter Rückfluß erhitzt und anschließend 18 Stunden stehengelassen. Man filtriert das ausgefallene Selen ab. Bei Normaldruck werden etwa 170 ml Ethanol abdestilliert. Der Rückstand wird erneut filtriert, und die Destillation wird unter reduziertem Druck fortgesetzt. Das Diketon geht als tief gelbe Flüssigkeit über.

Ausbeute: 51.2 g (82%) (Lit.: 90%²²⁾)

Sdp: 107°C / 17 mm (Lit.: 107-109°C / 17 mm²²⁾)

Reinheitsgrad (GC): 98%

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 1.4 - 1.9 (m, 6 H, -CH₂-CH₂-CH₂-), 2.2 - 2.8 (m, 4 H, -CH₂-CO-CO-CH₂-).

Cycloheptadienon zersetzt sich innerhalb weniger Wochen (die Flüssigkeit wird schnell deutlich dunkler) und sollte daher direkt nach der Herstellung umgesetzt werden.

8.2.1.2 Selendioxid²¹⁾

210 ml konz. Salpetersäure werden in einem hohen Becherglas (3 l)

erhitzt. 100 g Selen werden portionsweise (jeweils 5-10 g) unter mechanischem Rühren hinzugegeben. Die erhaltene Lösung wird erhitzt (wobei die Temperatur 200°C nicht überschreiten soll), bis die selenige Säure vollständig dehydratisiert ist. Das Rohprodukt wird durch Sublimation gereinigt.

Wegen der extremen Giftigkeit des Selendioxids muß mit extremer Vorsicht gearbeitet werden!

8.2.1.3 Bromtropolon [28]

Zu einer auf 0°C gekühlten Lösung von 63.06 g (0.5 mol) 1,2-Cycloheptadion [26] wird innerhalb von 4 Stunden eine Lösung von 160 g (1 mol) Brom in 65 ml Eisessig zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird anschließend für 16 Stunden bei Raumtemperatur stehen gelassen. Die erhaltene, dunkel orangene Lösung wird 20 Minuten mit Wasserdampf erhitzt. Dabei wird reichlich Bromwasserstoffsäure entwickelt und eine dichte, kristalline Masse fällt aus (etwa 40 g). Nach Abkühlung wird filtriert und mit wenig kaltem Eisessig gewaschen und anschließend getrocknet. Das Produkt wird mit einem Überschuß NaOH-Lösung erhitzt (ca. 1.3 l 6N NaOH), bis völlige Lösung der Festsubstanz erreicht ist. Die erhaltene, gelb-braune Lösung wird auf 0°C abgekühlt. Der Niederschlag wird abfiltriert und mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Geringe Mengen an Produkt liefert die Wasserdampfdestillation der Eisessig-Mutterlauge und die Extraktion des teerigen Rückstandes mit heißer NaOH. Die vereinigten Produkte werden aus wäßrigem Ethanol (75 %) umkristallisiert. Man erhält das Natriumsalz des Bromtropolons als Dihydrat in Form von glänzenden, dunkel gelben Kristallen.

Ausbeute: 30.4 g (23.4 %) (Lit.: 26 %²³)

Smp.: 305°C (Lit.: 308°C²³)

IR(KBr): 3450 (s, -OH), 1770 (s, -C=O st), 1605 (s, -C=C- st in konjugierten Ketonen), 800 und 780 cm⁻¹ (m, =CH- δ oop).

8.2.1.4 Katalysator Palladium auf Aktivkohle^{32, 44}

20 g Aktivkohle werden mit 100 ml 10%iger HNO₃ auf 100°C erhitzt, anschließend abgenutscht, mit Wasser säurefrei gewaschen und im Trockenschrank bei 100°C getrocknet. Zu einer Lösung, hergestellt durch Erhitzen von 1.7 g PdCl₂ mit 1.7 ml 37%iger HCl und 20 ml dest. Wasser, wird eine Lösung von 30 g Natriumacetat x 3 H₂O in 200 ml dest. Wasser gegeben. Die vereinigten Lösungen werden zusammen mit der Aktivkohle in ein 500 ml Hydriergefäß gefüllt und unter Schütteln bei Raumtemperatur und einem Wasserstoffdruck von 15-50 psi für 1-2 Stunden hydriert. Der Katalysator wird abgenutscht, mit 500-700 ml dest. Wasser gewaschen, an der Luft und schließlich im Exsikkator über CaCl₂ getrocknet und in einer dichtschießenden Pulverflasche aufbewahrt.

Ausbeute: etwa 20 g

Der Katalysator ist pyrophor!

8.2.1.5 Tropolon [29]

Eine fein gepulverte Suspension von 3.6 g (14 mmol) Bromtropolon [28] in 30 ml Ethanol wird unter Wasserstoff in Gegenwart von Palladium auf Aktivkohle (10%, 0.5 g) gerührt. Die allmähliche Aufnahme wird nach Absorption von einem Mol Wasserstoff (etwa drei Stunden) beendet. Das kirschrote Filtrat wird unter reduziertem Druck bei einer Badtemperatur von etwa 40°C eingeeengt.

Der Rückstand wird mit siedendem Petrolether (Siedebereich 40-60°C) extrahiert. Abkühlung auf -10°C liefert lange, cremefarbene Nadeln von Tropolon.

Ausbeute: 1.22 g (72 %) (Lit.: 78 %²³⁾)

Smp.: 52°C (Lit.: 51-54°C²³⁾)

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 6.8 - 7.4 (m, 5 H, olefinische H), 9.0 (s, 1 H, OH).

IR(KBr): 1600 (s, -C=C- st in Konjugation mit Keton), 770, 725 und 710 cm⁻¹ (m, =CH- δ oop).

UV(Ethanol): $\lambda_{\max}$: 228, 237, 320 und 351 nm; log ϵ : 4.36, 4.36, 3.83 und 3.76.

Das UV-Spektrum stimmt mit dem in der Literatur beschriebenen überein²³⁾.

8.2.1.6 Phenyllithium⁴⁵⁾

13.88 g (2.1 mol) Lithium in kleinen Stücken werden in einem 1 l Dreihalskolben (Rückflußkühler, Tropftrichter, N₂-Einlaß) unter Stickstoff in 250 ml wasserfreiem Ether vorgelegt. Anschließend wird die gesamte Apparatur mit trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff gespült. 157 g (1 mol) Brombenzol in 500 ml wasserfreiem Ether werden unter Rühren zugetropft. Nach Zugabe von etwa 40 Tropfen zeigt die beginnende Trübung den Beginn der Reaktion an. Die Zugabe wird so eingestellt, daß die Lösung kontinuierlich siedet (ggf. Eiskühlung). Nachdem die Hauptmenge zugegeben ist, wird das Bad entfernt und noch so lange gerührt, bis kein Rückfluß mehr auftritt (etwa 2 Stunden). Die Lösung wird abdekantiert und über ein L-förmiges, mit Glaswolle gefülltes Rohr

filtriert.

Zur Bestimmung der Ausbeute wird eine 2 ml Probe mit dest. Wasser hydrolysiert und mit eingestellter Säure (Titrisol) gegen Phenolphthalein titriert.

Ausbeute: 95 %

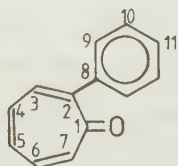
Die erhaltene Lösung in Ether hat bei 35°C eine Halbwertszeit von etwa 12 Tagen.

8.2.1.7 2-Phenyltropon [31]

Zu 32 ml (32 mmol) einer 1 m Phenyllithiumlösung in Ether werden schnell 0.8 g (6.5 mmol) Tropolon [29] in 20 ml abs. Ether zugegeben. Die erhaltene, dunkel grüne Lösung wird für 15 Minuten unter Rückfluß erwärmt und anschließend mit 3 N H₂SO₄ zersetzt. Die erhaltene Lösung wird dreimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten, öligen Etherextrakte werden mit siedendem Cyclohexan behandelt, filtriert und konzentriert. Der Rückstand wird sublimiert und aus Cyclohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 0.65 g (55 %) (Lit.: 70 %²⁵)

Smp.: 83°C (Lit.: 83.5-85.5°C²⁵)



$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: komplexe Absorption im Bereich von 6.8 - 7.7 ppm.

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 128.13 (d, C-9/C-10), 128.45 (d, C-11), 129.2 (d, C-9/C-10), 133.26, 133.75, 135.3, 136.5 (jeweils d, C-3 - C-6), 139.97 (s, C-8), 142.3 (s, C-7), 152.6 (s, C-2), 186.6 (s, C-1).

IR(KBr): 1620 und 1600 (s, -C=C- st in konjugierten Ketonen), 770 und 700 cm^{-1} (s, monosubstituierter Aromat).

8.2.1.8 7-Brom-2-phenyltropon [32]

Zu einer gerührten Lösung von 0.31 g (1.7 mmol) α -Phenyltropon [31] in 50 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff und 0.3 g wasserfreiem Natriumcarbonat werden 0.272 g (1.7 mmol) Brom in 3.5 ml trockenem Tetrachlorkohlenstoff über einen Zeitraum von zwei Stunden zugetropft. Anschließend wird für 17 Stunden gerührt. Alle festen Bestandteile werden abzentrifugiert, die erhaltene klare Lösung wird mit 0.272 g trockenem Pyridin behandelt und für eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Das gebildete Pyridinhydrobromid wird abzentrifugiert, die organische Phase wird mit wässriger H_2SO_4 , Wasser und 5 %iger Natriumhydrogencarbonatlösung gewaschen. Sublimation des Rückstandes liefert zunächst eine farblose, kristalline Masse, die entfernt wird. Bei 110°C / 0.5 mm fällt ein gelbes Öl an, das nach Behandlung mit Isohexan gelbe Kristalle liefert. Anschließend wird aus Isohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 0.124 g (28 %) (Lit.: 35 %²⁶)

Smp.: 70°C (Lit.: $68\text{--}73^\circ\text{C}$ ²⁶)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: komplexe Absorption im Bereich von 6.8 - 7.8 ppm.

^{13}C -NMR(CDCl_3): δ = 128.17 (d, C-9/C-10), 128.67 (d, C-11), 129.33 (d, C-9/C-10), 130.3, 133.38, 135.68, 138.4 (jeweils d, C-3 - C-6), 140.3 (s, C-8), 142.83 (s, C-7), 148.56 (s, C-2), 179.94 (s, C-1).

Gerüstbezeichnung siehe 8.2.1.7 !

IR(KBr): 1620 und 1600 (s, $-\text{C}=\text{C}-$ st in konjugierten Ketonen), 800, 780 und 710 (s, subst. Aromat), 580, 540 und 480 cm^{-1} (m, C-Br st)

Das Massenspektrum zeigt Peaks bei m/e = 260 (Molekülion), 232 (Verlust der Carbonylgruppe), 181 (Abspaltung des Bromatoms vom Molekülion) und den Basispeak bei m/e = 152.

8.2.1.9 α -Phenyltropolon als Kupfersalz [33a]

Eine Lösung von 380 mg (1.5 mmol) 7-Brom-2-phenyltropon [32] in einer Lösung bestehend aus 3 ml Eisessig, 3 ml 48%iger Bromwasserstoffsäure und 4 ml Wasser wird in einem fest verschlossenen Glasrohr für sechs Stunden auf 160°C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird solange mit Chloroform extrahiert, bis Testportionen des Extraktes mit 1%iger alkoholischer Fe(III)Cl_3 -Lösung keine Grünfärbung mehr zeigen. Die vereinigten Chloroformextrakte werden etwa fünf Minuten lang kräftig mit der gleichen Menge einer wässrigen, gesättigten Kupferacetatlösung geschüttelt und anschließend abgetrennt. Die wässrige Phase wird noch mehrmals mit warmem Chloroform extrahiert, bis ein negativer Eisen-III-chlorid-Test beobachtet wird. Entfernen des Chloroforms liefert das grüne Kupfersalz des α -Phenyltropolons.

Ausbeute: 225 mg (65%) (Lit.: 77%²⁶)

Smp.: $298-300^\circ\text{C}$ (dec.) (Lit.: $299-300^\circ\text{C}$ ²⁶)

IR(KBr): 1635 und 1615 (s, -C=C- st in konjugierten Ketonen), 905, 890 und 760 cm^{-1} (m, monosubstituierter Aromat).

8.2.1.10 α -Phenyltropolon [33]

In eine Lösung von 225 mg (0.97 mmol) des Kupfersalzes des α -Phenyltropolons [33a] in 100 ml warmem Chloroform wird für 15 Minuten Schwefelwasserstoff eingeleitet. Das entstandene Kupfersulfid wird über Kieselgel (Kieselgel 60 F₂₅₄, Korngröße 70-230 mesh) abfiltriert und liefert eine fast klare Lösung. Das Lösungsmittel wird entfernt und liefert ein gelbliches, kristallines Material. Rekristallisation aus Isohexan liefert α -Phenyltropolon [33] in Form von gelben Nadeln.

Ausbeute: 159 mg (82 %) (Lit.: 93%²⁶)

Smp.: 116°C (Lit.: $116\text{-}116.5^{\circ}\text{C}^{26}$)

IR(KBr): 1660 (α , β , α' , β' unges. Keton), 1620 und 1600 (s, -C=C- st in konjugierten Ketonen), 800, 785 und 700 cm^{-1} (m, =C-H δ oop).

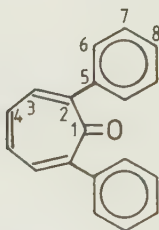
8.2.1.11 2,7-Diphenyltropon [22] aus α -Phenyltropolon [33]

Zu einer Lösung von Phenyllithium, bereitet aus 0.42 g (6 mmol) Lithium, 4.7 g Brombenzol (30 mmol) und 18 ml Ether, wird eine Lösung aus 1 g (0.005 mol) α -Phenyltropolon [33] in 18 ml Ether und 18 ml Benzol unter Stickstoffatmosphäre zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird noch für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Unter Eiskühlung wird verdünnte Schwefelsäure zugesetzt. Die organische Phase wird abgeschieden, mit Wasser gewaschen und über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Entfernen des

Lösungsmittels liefert ein rot-braunes Öl, das in Benzol aufgenommen wird. Die Lösung wird mit Salzsäuregas gesättigt und das abgeschiedene Hydrochlorid wird nach Dekantieren des Lösungsmittels gesammelt. Dieses wird dann durch Wasser zersetzt, mit Tetrachlorkohlenstoff extrahiert und über eine Aluminiumoxidsäule filtriert. Entfernen des Lösungsmittels liefert 2,7-Diphenyltropin [22] in Form von farblosen Kristallen. Die Benzollösung, die nach Entfernen des öligen Hydrochlorids angefallen war, wird mit Wasser gewaschen und über eine Aluminiumoxidsäule geschickt und liefert weitere geringe Mengen an [22]. Rekristallisation der vereinigten Kristallfraktionen aus Ethanol liefert farblose Mikroplättchen.

Ausbeute: 179 mg (12.3 %) (Lit.: 18.6 %²⁸)

Smp: 133°C (Lit.: 133°C²⁸)



¹H-NMR(CDCl₃): komplexe Absorption im Bereich von 6.8 - 7.8 ppm.

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 128.13 (d, C-6/C-7), 128.17 (d, C-8), 129.2 (d, C-6/C-7), 131.6 (d, C-3/C-4), 133.7 (d, C-3/C-4), 140.1 (s, C-5), 150.3 (s, C-2), 187.3 (s, C-1).

IR(KBr): 3055 (w, arC-H st), 3010 (m, arC-H st), 1620 und 1600 (s, -C=C- st in konjugierten Ketonen), 1580 und 1490 cm⁻¹ (m, arC-C)

UV(Ethanol): λ_{max} : 229, 276 und 339 nm; $\log \epsilon$: 4.33, 4.05 und 4.02.

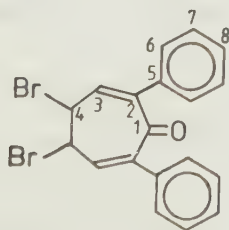
Das UV-Spektrum stimmt mit dem in der Literatur beschriebenen überein²⁸⁾.

8.2.1.12 2,7-Diphenyl-4,5-dibromcyclohepta-2,6-dienon [21]

Eine Mischung aus 220 mg (0.85 mmol) 2,7-Diphenyltropon [22] und 340 mg Brom (2.1 mmol) in 7 ml Eisessig wird erwärmt, in einem Kolben verschlossen und für sechs Tage stehengelassen. Die Essigsäure wird über Kaliumhydroxid in einem Exsikkator im Vakuum entfernt und liefert etwa 100 mg blaß gelbe Kristalle. Das Filtrat wird eingeengt und liefert etwa 150 mg orange-farbener Festsubstanz. Nach Behandlung mit Ethanol und Benzol erhält man blaß gelbe Kristalle. Rekristallisation der ersten Fraktion liefert blaß gelbe Nadeln.

Ausbeute: 110 mg (32%) (Lit.: 51%²⁸⁾)

Smp.: 120°C (Lit.: 120-123°C²⁸⁾)



$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 6.97 - 7.01 (dd, 1 H, H-4), 7.3 - 7.4 (m, 4 H, H-3, H-7, H-8), 7.52 - 7.56 (m, 2 H, H-6)

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 127.9 (d, C-6/C-7), 128 (d, C-8), 129.1 (d, C-6/C-7), 131.5 (d, C-3), 134 (d, C-4), 140 (s, C-5), 150.5 (s,

C-2), 187 (s, C-1).

IR(KBr): 3050 (w, arC-H st), 3005 (m, arC-H st), 1625 und 1605 (s, -C=C- st in konjugierten Ketonen), 1570 und 1485 cm^{-1} (m, arC-C).

UV(Methanol): λ_{max} : 227 nm; log ϵ : 4.27

Das UV-Spektrum stimmt mit dem in der Literatur beschriebenen überein.²⁸⁾

8.2.2 Darstellung von 2,7-Diphenyltropon aus Diphenylcyclopropenon

8.2.2.1 Phenylelessigsäureanhydrid

14 g (0.1 mol) Phenylelessigsäure werden mit der fünffachen Menge an Essigsäureanhydrid (30 g) zwei Stunden unter Rückfluß gekocht und anschließend im Vakuum destilliert. Die Fraktion zwischen 180-200°C (12 mm) wird in wenig Benzol aufgenommen. Petrolether fällt aus der kalten Benzollösung das Phenylelessigsäureanhydrid in Form von glänzenden Kristallen, die aus Ethanol rekristallisiert werden.

Ausbeute: 9.12 g (72 %) (Lit.: 80%⁴⁶⁾)

Smp.: 72°C (Lit.: 72-72.5°C⁴⁶⁾)

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: δ = 3.6 (s, 2 H, -CH₂-), 7.5 (m, 5 H, Phenylrest).

IR(KBr): 3050 und 3020 (m, =C-H st), 1810 (s, -C=O Säureanhydrid), 1600 und 1580 (m, arC-C), 1495 (m, arC-C), 1040 und 990 (s, -C-O-C- st as, Säureanhydrid), 900, 750 und 695 cm^{-1} (s, -CH- δ , monosubstituierter Aromat).

8.2.2.2 *sym*-Diphenylaceton [34]

Die Mischung aus 5.2 g (0.02 mol) Phenylelessigsäureanhydrid und 25 ml Tri-n-butylamin wird für 2½ Stunden auf 180°C erhitzt und nach Abkühlung in 50 ml Benzol aufgenommen. Die Lösung wird zweimal mit halbkonz. Salzsäure, einmal mit Wasser und einmal mit 10%iger wäßriger Natronlauge gewaschen und anschließend über Kaliumcarbonat getrocknet. Fraktionierte Destillation der Benzollösung im Vakuum liefert *sym*-Diphenylaceton.

Ausbeute: 3.78 g (90 %) (Lit.: quant.²⁹⁾)

Reinheitsgrad (GC): 96%

Sdp.: 105-110°C / 0.1 mm (Lit.: 106-116°C / 0.15 mm²⁹⁾)

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 3.7 (s, 2 H, -CH₂-), 7.1 -7.5 (m, 5 H, Phenyl)

8.2.2.3 1,3-Dibrom-1,3-diphenylaceton [35]

Methode a) in 48 %iger Bromwasserstoffsäure:

4.2 g (20 mmol) Diphenylaceton [34] werden mit 4 ml 48%iger Bromwasserstoffsäure (100 ml HBr/mol Keton) und 20 ml Tetrachlorkohlenstoff (500 ml CCl₄/mol Keton) gemischt. Unter Kühlung mit Eiswasser werden 7.36 g (22 mmol) Brom in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff (250 ml CCl₄/mol Brom) tropfenweise zugegeben. Nach Zugabe von 8 ml Wasser (200 ml/mol HBr) wird die schwerere, organische Phase abgetrennt, mit Natriumhydrogencarbonat und Natriumhydrogensulfidtlösung gewaschen und mit Calciumchlorid getrocknet. Das Lösungsmittel wird abgezogen und der erhaltene Rückstand wird aus Isohexan umkristallisiert.

Ausbeute: 6.55 g (89 %)

Smp.: 112-113°C (Lit.: 112-114°C³⁰⁾)

Methode b) in Eisessig:

Zu einer Lösung von 4.2 g (0.02 mol) Diphenylaceton [34] in 15 ml Eisessig wird eine Lösung von 6.6 g (0.04 mol) Brom in 30 ml Essigsäure unter Rühren innerhalb von 15 Minuten zugegeben. Das Gemisch wird fünf Minuten weitergerührt und anschließend in 60 ml Wasser gegossen. Festes Natriumsulfit wird in kleinen Portionen zugegeben bis die anfangs gelbe Farbe der Lösung verschwunden ist. Die erhaltene Lösung wird für eine Stunde stehengelassen, die blaß gelben Kristalle werden gesammelt, an der Luft getrocknet und aus Petrolether umkristallisiert. Aufarbeitung der Mutterlauge liefert weitere kleine Mengen an *meso*- und *dl*- α,α' -1,3-Dibrom-1,3-diphenylaceton.

Ausbeute: 5.96 g (81 %) (Lit: 88 %³¹)

Smp.: 78 - 96°C (Lit.: 79 - 97°C³¹)

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 5.85 (s, 1 H, -CHBr-), 7.2 - 7.5 (m, 5 H, Phenyl).

8.2.2.4 Diphenylcyclopropenon [25]

Methode a):

4.1 g (11 mmol) α,α' -Dibromdibenzylketon [35] in 20 ml Methylenchlorid werden bei Raumtemperatur innerhalb von 90 Minuten zu 2.7 g (27 mmol) Triethylamin in 10 ml Methylenchlorid gegeben. Durch Zugabe von Petrolether wird ein großer Teil des gebildeten Triethylammoniumbromids ausgefällt. Das Gemisch wird abgefrittet, eingeengt, und der erhaltene Rückstand wird über eine Chromatographiesäule aufgearbeitet (25 cm Säulenlänge, 30 mm ϕ ; Säulenmaterial: Kieselgel 60 F₂₅₄, Korngröße 0.068-0.2 mm, 70-230 mesh ASTM, Fließmittel: Petrolether 40-80 / Aceton = 2/1). Die vereinigten Fraktionen werden eingeengt, und der Rückstand wird aus

Cyclohexan/Benzol = 1/1 umkristallisiert.

Ausbeute: 0.84 g (37 %) (Lit.: 50-60%³⁶)

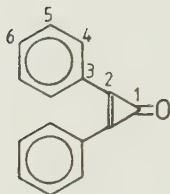
Smp.: 120-121°C (Lit.: 121-121.5°C³⁶)

Methode b):

4.1 g (11 mmol) α,α' -Dibromdibenzylketon [35] in 20 ml Methylenchlorid werden unter Rühren innerhalb einer Stunde zu 4 ml Triethylamin in 10 ml Methylenchlorid bei Raumtemperatur getropft und noch für 30 Minuten gerührt. Das Gemisch wird zweimal mit je 10 ml 3 N Salzsäure extrahiert, die organische Phase wird abgetrennt und in einem Eisbad gekühlt. Eine gekühlte Lösung aus 2.5 ml Schwefelsäure und 1 ml Wasser wird langsam hinzugefügt. Der leicht rosafarbene Niederschlag wird abgetrennt, mit einer Glasfritte abgenutscht und zweimal mit wenig Methylenchlorid gewaschen. Der Rückstand wird in 10 ml Methylenchlorid und 20 ml Wasser aufgenommen, und 0.2 g festes Natriumcarbonat werden vorsichtig zugesetzt. Die organische Phase wird abgeschieden, und die wäßrige wird zweimal mit je 5 ml Methylenchlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wird abgezogen. Der Rückstand wird mehrfach mit siedendem Cyclohexan extrahiert, wobei anschließend von der roten, öligen Verunreinigung abdekantiert wird. Nach Abkühlung fällt das Diphenylcyclopropenon in Form von weißen Kristallen aus. Einengen der Mutterlauge auf 1/10 des Volumens liefert weitere geringe Mengen an Produkt.

Ausbeute: 0.997 g (44 %) (Lit: 50 %³¹)

Smp.: 119°C (Lit.: 119-120°C³¹)



$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: komplexe Absorption im Bereich von 7.2 - 8.2 ppm.

$^{13}\text{C-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 124$ (s, C-3), 129 (d, C-4/C-5), 131.5 (d, C-4/C-5), 132.5 (d, C-6), 148 (s, C-2), 156.5 (s, C-1).

IR(KBr): 2940 (w, arC-H), 1850 (-C=C- st), 1640 (s, -C=O konjugiert mit -C=C-), 1490 (m, arC-C), 1450 (s, arC-C), 790, 770 und 690 cm^{-1} (s, monosubstituierter Aromat).

8.2.2.5 1-Diethylaminobutadien [24]

52.5 g (0.75 mol) frisch unter Stickstoff destillierter Crotonaldehyd werden in 75 ml Benzol gelöst. Die erhaltene Lösung läßt man innerhalb von 20 Minuten zu 112.5 g (1.5 mol) Diethylamin und 30 g reinem, geglühtem Kaliumcarbonat zulaufen, wobei die Temperatur zwischen $-10 - -5^\circ\text{C}$ gehalten wird. Unter häufigem Umschwenken hält man die Temperatur auf 0°C , bis nach etwa einer Stunde keine Trübung mehr auftritt. Man läßt dann auf Raumtemperatur erwärmen, gießt nach vier Stunden vom Kaliumcarbonat ab, setzt 0.45 g Phenanthrenchinon zu und destilliert im Vakuum ab. Nach dem Abdampfen von Benzol setzt plötzlich unter starkem Druckabfall Diethylaminabspaltung ein, bis bei $60-70^\circ\text{C} / 12 \text{ mm}$ ein gelbes Öl übergeht. Rektifikation liefert 1-Diethylaminobutadien [24].

Ausbeute: 50.7 g (54 %) (Lit.: 61 %¹⁷⁾)

Sdp.: 66-69°C / 12 mm (Lit.: 64-66°C / 10 mm¹⁷⁾)

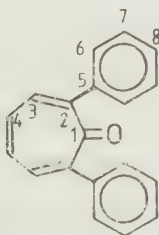
¹H-NMR(CDCl₃): δ = 1.1 (t, 6 H, -CH₃), 3.05 (q, 4 H, -CH₂-), 4.2-5.2 (m, 3 H, =CH-CH=CH-), 5.9 - 6.6 (m, 2 H, CH₂=).

8.2.2.6 2,7-Diphenyltropon [22] aus Diphenylcyclopropenon [25]

Zu 2.2.2.1 (10 mmol) Diphenylcyclopropenon [25] in 10 ml Benzol werden 1.1 g (10.7 mmol) frisch destilliertes 1-Diethylaminobutadien [24] in 10 ml Benzol unter Stickstoffatmosphäre zugegeben. Anschließend wird für fünf Stunden auf 80°C erhitzt. Das rot-braune Gemisch wird in 250 ml Diethylether aufgenommen, mit 5 %iger, wässriger Salzsäure und mit gesättigter Kochsalzlösung gewaschen. Das Lösungsmittel wird abgezogen, und der Rückstand wird aus Ethanol umkristallisiert.

Ausbeute: 1.3 g (48 %) (Lit.: 68 %³³⁾)

Smp.: 130-131°C (Lit.: 132-133°C³³⁾)



¹H-NMR(CDCl₃): komplexe Absorption im Bereich von 6.8 - 7.8 ppm.

¹³C-NMR(CDCl₃): δ = 128.13 (d, C-6/C-7), 128.17 (d, C-8), 129.2 (d, C-6/C-7), 131.6 (d, C-4), 133.7 (d, C-3), 140.1 (s, C-5),

150.3 (s, C-2), 187.3 (s, C-1).

IR(KBr): 3055 (w, arC-H st), 3010 (m, arC-H st), 1620 und 1600 (s, -C=C- st in konjugierten Ketonen), 1580 und 1490 cm^{-1} (m, arC-C)

UV(Ethanol): λ_{max} : 229, 276 und 339 nm; $\log \epsilon$: 4.33, 4.05 und 4.02.

Das UV-Spektrum stimmt mit dem in der Literatur beschriebenen überein²⁸⁾.

Massenspektrum: Das Massenspektrum zeigt den Molpeak bei $m/e = 258$. Peaks nahezu gleicher Intensität bei $m/e = 258, 257, 230$ und 229 deuten auf eine für 2-Phenyltropone typische Fragmentierung hin⁴⁸⁾. bei der zunächst ein ortho-ständiger Wasserstoff eines Phenylrestes vom Molekülion abgespalten wird. Vom Molekülion bzw. vom (M-1)-Fragment wird anschließend Kohlenmonoxid abgespalten.

8.2.3 Darstellung von 2,6-Cycloheptadienon

8.2.3.1 Cycloheptanonethylenketal [36]

23.3 g (0.2 mol) Cycloheptanon werden mit 16.7 g (0.25 mol) Ethylenglykol und 0.1 g p-Toluolsulfonsäure in 50 ml Benzol am Wasserabscheider unter Rückfluß gekocht, bis sich kein Reaktionswasser mehr bildet. Danach kühlt man ab, wäscht mit verdünnter Natronlauge und Wasser, trocknet mit Kaliumcarbonat und destilliert im Vakuum.

Ausbeute: 25 g (80 %)

Sdp.: 80°C / 14 mm

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 1.4 - 1.9$ (m, 12 H, Siebenringalkyl), 3.9 (s, 4 H, $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$)

IR(Film): 1450 (m, $-\text{CH}_2$), 1160 und 1105 cm^{-1} (s, $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ as).

8.2.3.2 trans-2,7-Dibromcycloheptanonethylenketal [37]

In einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, mechanischem Rührer und Rückflußkühler werden 25 g (0.16 mol) Cycloheptanonethylenketal [36] in 250 ml wasserfreiem Ether vorgelegt. Unter Stickstoffatmosphäre werden 51.2 g (0.32 mol) Brom zugetropft. Anschließend wird noch für eine Stunde gerührt. Die erhaltene Lösung wird mit 75 g (0.7 mol) wasserfreiem Natriumcarbonat behandelt und anschließend über Nacht gerührt. Das Gemisch wird abfiltriert, konzentriert und im Vakuum destilliert.

Ausbeute: 42 g (84 %) (Lit.: 99 % Rohprodukt³⁵)

Sdp.: 53°C / 1 mm

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: $\delta = 1.5 - 2.4$ (m, 8 H, Siebenringalkyl), 3.9 (s,

4 H, -O-CH₂-CH₂-O-), 4.4 - 4.7 (m, 2 H, -CHBr-).

IR(Film): 2950 und 2900 (m, -CH- st), 1460 (m, -CH₂- δ), 1150, 1110 und 1100 cm⁻¹ (s, -C-O-C- as).

8.2.3.3 2,6-Cycloheptadienonethylenketal [38]

In einem Rundkolben werden 32.9 g (0.104 mmol) *trans*-2,7-Dibrom-cycloheptanonethylenketal [37] in 210 ml Methanol und 34.5 g (0.86 mol) Natriumhydroxid 72 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur werden 400 ml Wasser zugegeben und das Gemisch wird siebenmal mit jeweils 85 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden mit Kaliumcarbonat getrocknet und konzentriert. Destillation der gold-gelben Flüssigkeit liefert reines Dienketal.

Ausbeute: 10.3 g (65 %) (Lit.: 67 %³⁵)

Sdp.: 96-100°C / 12 mm (Lit.: 124-126°C / 29 mm³⁵)

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 2.0 - 2.2 (m, 4 H, Siebenringalkyl), 3.9 (s, 4 H, -O-CH₂-CH₂-O-), 5.5 - 6.1 (m, 4 H, -CH=CH-).

IR(Film): 3030 und 2950 (m, =CH- st), 1650 (s, -C=C- st in konjugierten Ketonen), 1465 (m, -CH₂- δ), 850 cm⁻¹ (s, =CH- δ oop).

8.2.3.4 2,6-Cycloheptadienon [39]

In einem Scheidetrichter werden 10.3 g (67 mmol) 2,6-Cycloheptadienonketal [38] in 25 ml Ether mit 15 ml 3 %iger Schwefelsäure fünf Minuten kräftig geschüttelt. Die Phasen werden voneinander abgetrennt, und die wäßrige Phase wird noch dreimal mit je 15 ml Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit

15 ml Wasser gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Destillation im Vakuum liefert 2,6-Cycloheptadienon [39] als blaß gelbes Öl.

Ausbeute: 4.6 g (63 %) (Lit.: 74%³⁵)

Sdp.: 82-84°C / 11 mm (Lit.: 85-87°C / 14 mm³⁵)

¹H-NMR(CDCl₃): δ = 2.45 (d, 4 H, -CH₂-CH₂-, J_{3,4} = 2.8 Hz), 6.1 (d, 2 H, -CH=CH-CO-, J_{2,3} = 12 Hz), 6.5 - 6.9 (m, 2 H, -HC=CH-CO-).

IR(Film): 3030 und 2950 (m, =C-H st), 1650 (s, -C=C- st in konjugierten Ketonen), 1465 (m, -CH₂- δ), 850 cm⁻¹ (s, =C-H δ oop).

8.3 Bestrahlungsexperimente

8.3.1 Bestrahlungen bei Raumtemperatur in Eisessig

8.3.1.1 2-Acetoxy-cis-bicyclo-[3.2.0]-heptan-3-on [42]

1.08 g (1 mmol) Cycloheptadienon [39] in 100 ml Essigsäure werden in einem Quarzglas bei Raumtemperatur 20 Stunden mit einer Quecksilberhöchstdrucklampe bestrahlt. Die Essigsäure wird unter reduziertem Druck abgezogen, und der Rückstand wird über Kieselgel (Kieselgel 60 F₂₅₄, Korngröße 70-230 mesh, Fließmittel Aceton/Petrolether = 1/1) chromatographiert. Das erhaltene Produkt ist ein etwa 1/1 Gemisch der endo/exo-Isomere.

Im IR-Spektrum des erhaltenen Bicyclus zeigt sich die Cyclisierung durch die für aliphatische Fünfringe typischen Banden der Carbonylgruppe bei 1760 und 1740 cm⁻¹. Im ¹H-NMR-Spektrum sind endo- und exo-Isomeres eindeutig zu unterscheiden³⁸⁾.

Ausbeute: 0.74 g (44 %) (Lit.: 60 %⁴⁰⁾)

¹H-NMR(CCl₄): δ = 1.3 - 3.2 (m, aliphatische H), 4.65 (d, 1 H, Methin-H an C-2 des exo-Isomeren, J = 3 Hz) 5.25 (d, 1 H, Methin-H an C-2 des endo-Isomeren, J = 8 Hz).

IR(KBr): 1760 und 1740 (s, -C=O st in aliphatischen Fünfringen), 1435 (m, -CH₃ δ as in CH₃-CO-), 1250 und 1230 cm⁻¹ (s, C-O- st, Acetat).

8.3.1.2 Bestrahlung von [21]

Versuchsbedingungen wie unter 8.3.1.1 beschrieben.

IR(KBr): 1740 und 1720 (s, -C=O st in aliphatischen Fünfringen),

1420 (m, $-\text{CH}_3$ δ as in $\text{CH}_3\text{-CO-}$), 1220 cm^{-1} (s, C-O- st, Acetat).

8.3.2 Bestrahlungen in einer UV-Quarzküvette bei -20°C

Die Temperierung der Küvette erfolgt über einen Messingblock. Der Block hat eine 1x1 cm große Öffnung, in die die Küvette eingeschoben werden kann. Öffnungen an den Seitenwänden ermöglichen die Bestrahlung. Durch Bohrungen, die untereinander verbunden sind, wird das Kühlmittel durch den Block hindurch gepumpt. Das Beschlagen der Glasküvette wird durch Anblasen mit trockener Preßluft verhindert.

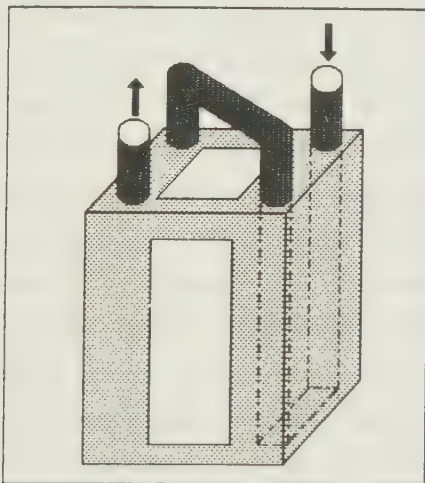


Abb. 8.1: Temperierblock für die Quarzküvette

In eine Lösung von 150 mg [21] in 50 ml trockenem CH_2Cl_2 wird für 30 min. trockenenes Salsäuregas eingeleitet. Nach Abkühlung auf -20°C werden 225 mg SbCl_5 in 5 ml trockenem CH_2Cl_2 zugeben. Bei der Bestrahlung der tief roten Lösung konnte bei 20 stündiger Bestrahlung keine Bicyclisierung beobachtet werden.

1. Norbert Pucker: Physikalische Grundlagen der Energietechnik, Springer Verlag, Wien-New York (1986)
2. W.-D. Stohrer, R. Paape, F. Effenberger, P. Bäuerle; Tetrahedron Letters 1985, 1477
3. W.-D. Stohrer; Tetrahedron Letters 1985, 1475
4. P. Bäuerle, F. Effenberger, W.-D. Stohrer: Photoreaktive
5. MO-Rechnungen, W. D. Stohrer und R. Paape, unveröffentlicht Festkörper, Wahl-Verlag, Karlsruhe (1984), 357
W.-D. Stohrer, R. Paape, unveröffentlichte Ergebnisse
6. R. F. Childs, S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. 90, 7146 (1968)
7. MO-Rechnungen, R. Paape, unveröffentlicht
8. A. Knopp, Diplomarbeit Universität Bremen (1985)
9. Auf die quantitative rechnerische Bestimmung dieser Anregungsenergie wurde aus zwei Gründen verzichtet: zum einen sind Anregungsenergien nur mit großen Rechenaufwand numerisch einigermaßen zuverlässig zu bestimmen. Zum zweiten interessiert im Falle dieses Modellsystems die Anregungsenergie vergleichsweise wenig, da diese Untersuchungen ja nur Modellcharakter haben, um den Einfluß der einzelnen Substituenten abzuschätzen, nicht so sehr aber, um hier bereits chemisch interessante Kandidaten zu konzipieren. Erst im Falle chemisch realistischer Kandidaten ist von Bedeutung, ob die zur Anregung notwendige Energie überhaupt ausreicht, um anschließend ausgehend vom angeregten Zustand [M] in einer symmetrieerlaubten Reaktion die Bicyclisierung zu ermöglichen.
10. C. Santelli-Rouvier, Maurice Santelli; Synthesis 44, 429 (1983)

11. Michael J. S. Dewar, Walter Thiel; J. Am. Chem. Soc. 99, 4907 (1977)
12. J. Müller, L. Pfeuffer, U. Pindur; Chemiker Zeitung 109, 15 (1985)
13. T. Paust, Dissertation Universität Bremen
14. Michael J. S. Dewar, Walter Thiel; J. Am. Chem. Soc. 99, 4899 (1972). Das Programm ist erhältlich als QCPE-Programm Nr. 464
15. QCPE-Programm Nr. 437
16. F. Vögtle et al; Stereochemie in Stereobildern. Verlag Chemie, Weinheim (1987)
17. Stereoskop nach F. Vögtle für die dreidimensionale Wahrnehmung von Stereodiagrammen. Verlag Chemie, Weinheim
18. R. Wing et al.; Nature 287, 755-758 (1980), entry 1BNA of the Protein Data Bank (Bernstein et al, J. Mol. Biol. 112, 535-542 (1977)).
19. Der Ausdruck mit hoher Auflösung ist erst ab Version 1.2 möglich.
20. ChemGraf: GFA Systemtechnik, Heerdter Sandberg 30, 4000 Düsseldorf 11
21. Riley and Gray; Org. Synthesis, Coll. Vol. II, 510 (1943).
22. Roy W. van der Haar, Roger C. Voter, Charles V. Banks; J. Org. Synth. 14, 836 (1949).
23. J. W. Cook, A. R. Gibb, R. A. Raphael, A. R. Somerville; J. Chem. Soc. (London) 74, 509 (1951).
24. H. Gillmann, J. W. Morton; Organic Reactions 8, 256 (1954).
25. W. von E. Doering, Claude F. Hinsky; J. Am. Chem. Soc. 74, 5688 (1957).
26. W. von E. Doering, J. Richard Mayer; J. Am. Chem. Soc. 75, 2387 (1953).

27. Toshio Mukai; Science Repts, Tohoku Univ. First Ser 38, 280-96 (1954).
28. Toshio Mukai; Bull. Chem. Soc. Japan 31, 852-7 (1958).
29. John A. King, Freeman H. Mc. Millan; J. Am. Chem. Soc. 73, 4911 (1951).
30. R. Breslow, R. Haynie, J. Mirra; J. Am. Chem. Soc. 81, 247 (1959).
31. R. Breslow, T. Eicher, A. Krebs, R. A. Peterson; J. Am. Chem. Soc. 87, 1320 (1965)
32. Robert L. Angustine: Catalytic Hydrogenation. Edward Arnold (Publishers) Ltd., London 1965
33. J. Ciabattoni, G. A. Berchtold; J. Am. Chem. Soc. 87, 1404 (1965).
34. Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1976
35. Herrman O. Krabbenhoft; J. Org. Chem. Vol 44, No. 24, 4285-94 (1979).
36. R. Breslow, J. Posner, A. Krebs; J. Am. Chem. Soc. 85, 234 (1963).
37. P. J. Kropp: Organic Photochemistry, O. L. Chapman Ed., Marcel Decker, Inc., New York, N. Y., 1967
38. H. Nozaki, M. Kurita, R. Noyori; Tetrahedron Letters 1968, 3635
39. J. J. Crandall, R. P. Haseltine; J. Am. Chem. Soc. 90, 6252, (1968)
40. R. Noyori, Y. Ohnishi, M. Kato; Tetrahedron Letters 1971, 1515
41. R. Noyori, Y. Ohnishi, M. Kato; J. Am. Chem. Soc. 94, 5105, (1972)
42. K. E. Hine, R. F. Childs; J. Am. Chem. Soc. 95, 3289 (1973)

43. L. F. Tietze, T. Eicher: Reaktionen und Synthesen, Thieme Verlag, Stuttgart 1981.
44. Martin Kudschus; Diplomarbeit; Bremen 1983
45. H. Gillman, J. W. Morton; Org. React. 8, 286 (1954)
46. W. Autenrieth, G. Thomae; Berichte d. chem. Gesellschaft 72, 423 (1924).
47. S. Hünig, H. Kahanek; Chem. Ber. 90, 238 (1957).
48. J. M. Wilson, M. Ohashi, H. Budzikiewicz, Carl Djerassi; Tetrahedron 19, 2247 (1963)

10 Anhang

10.1 Abkürzungen

ar	aromatisch
as	asymmetrische Schwingung (IR)
δ	chemische Verschiebung (NMR)
	Deformationsschwingung (IR)
CPU	Central Processing Unit
GEM	Graphics Environment Manager (Grafische Benutzeroberfläche)
H _f	Standardbildungsenthalpie
HOMO	Highest energy Occupied Molecular Orbital
m	mittel (IR)
LUMO	Lowest energy Unoccupied Molecular Orbital
MByte	Megabyte = 1024*1024 Byte
MNDO	Modified Neglect of Diatomic Differential Overlap
oop	out of plane Schwingung (IR)
OZ	Ordnungszahl
QCPE	Quantum Chemistry Program Exchange
RAM	Random Access Memory (Schreib-Lese-Speicher)
s	stark (IR)
SCF	Self-consistent field
SOMO	Single Occupied Molecular Orbital
st	Streckschwinung (IR)
w	schwach (IR)

10.2 Optimierte Z-Matrizen

In den folgenden Tabellen sind die optimierten Z-Matrizen aller berechneter Spezies aufgeführt.

Monocyclus Anion [10]

Atom Number	Bind. Länge NA: I	Bind. Winkel NB:NA: I	Dieder. Winkel NC:NB:NA: I	NA NB NC
1	0.0000	0.00000	0.00000	0 0 0
2	0.9826	0.00000	0.00000	1 0 0
3	1.00000	90.00000	0.00000	1 0 0
4	1.40168	47.43887	180.00000	1 2 1
5	1.43168	47.43887	180.00000	1 2 1
6	1.07825	179.99869	90.00000	2 1 3
7	1.11168	126.86100	90.00000	2 1 3
8	1.11168	126.86129	269.99999	6 2 3
9	1.06680	137.19705	179.99840	5 1 2
10	1.06680	137.19705	180.00342	4 1 2
11	1.08160	179.99954	178.24171	1 2 3

Monocyclus Radikal [10]

Atom Number	Bind. Länge NA: I	Bind. Winkel NB:NA: I	Dieder. Winkel NC:NB:NA: I	NA NB NC
1	0.00000	0.00000	0.00000	0 0 0
2	1.01716	0.00000	0.00000	1 0 0
3	1.00000	90.00000	0.00000	1 0 0
4	1.41153	45.90926	180.00000	1 2 1
5	1.41153	45.90926	180.00000	1 2 1
6	1.10571	125.80768	90.00000	2 1 3
7	1.10571	125.80768	270.00016	6 2 3
8	1.08120	135.35720	179.99148	5 1 2
9	1.08120	135.35720	180.00123	4 1 2
10	1.09444	180.00059	178.24113	1 2 3

Monocyclus Kation [10]

Atom Number	Bind. Länge NA: I	Bind. Winkel NB:NA: I	Dieder. Winkel NC:NB:NA: I	NA NB NC
1	0.00000	0.00000	0.00000	0 0 0
2	1.07077	0.00000	0.00000	1 0 0
3	1.00000	90.00000	0.00000	1 0 0
4	1.41155	45.90981	180.00000	1 2 1
5	1.41155	45.90981	180.00000	1 2 1
6	1.10572	125.80622	90.00000	2 1 3
7	1.10572	125.80622	270.00000	6 2 3
8	1.10570	135.35506	179.99836	5 1 2
9	1.10570	135.35506	180.00000	4 1 2
10	1.08128	180.00000	178.24118	1 2 3
11	1.09444	180.00079	178.24118	1 2 3

Bicyclus Anion [10]

Atom Number	Bind. Länge NA: I	Bind. Winkel NB:NA: I	Dieder. Winkel NC:NB:NA: I	NA NB NC
1	0.00000	0.00000	0.00000	0 0 0
2	1.20952	0.00000	0.00000	1 0 0
3	1.00000	90.00000	0.00000	1 0 0
4	1.49027	16.50014	180.00000	1 2 1
5	1.49027	16.50014	180.00000	1 2 1
6	1.17611	129.47100	90.00000	2 1 3
7	1.09004	124.44481	89.99861	6 2 3
8	1.10239	126.19774	270.00000	5 1 2
9	1.10239	126.19774	270.00000	4 1 2
10	1.10239	131.92812	128.91680	1 2 3
11	1.10239	131.92812	231.06486	1 2 3
12	1.08079	172.40117	170.43318	1 2 3

Bicyclus Radikal [10]

Atom Number	Bind. Länge NA: I	Bind. Winkel NB:NA: I	Dieder. Winkel NC:NB:NA: I	NA NB NC
1	0.00000	0.00000	0.00000	0 0 0
2	1.18127	0.00000	0.00000	1 0 0
3	1.00000	90.00000	0.00000	1 0 0
4	1.46866	12.92117	180.00000	1 2 1
5	1.46866	12.92117	180.00000	1 2 1
6	1.11016	127.44819	90.00000	2 1 3
7	1.09344	128.10888	90.00054	6 2 3
8	1.09344	124.61869	269.98911	5 1 2
9	1.07489	131.96860	117.89486	4 1 2
10	1.07489	131.96860	227.28118	4 1 2
11	1.06768	180.00101	177.95713	1 2 3

Tab. 9.2.2: System [11]

Monocyclus Anion [11]

Atom Number	OZ	Bind.Länge NA:I	Bind.Winkel NB:NA:I	Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	6	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0
2	99	1.00310	0.00000	0.00000	1	0	0
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1	0
4	6	1.40887	47.48707	180.00000	1	2	3
5	6	1.40887	47.48707	0.00000	1	2	3
6	6	1.07309	179.99939	90.00000	2	1	5
7	1	1.10696	126.08511	90.00000	6	2	3
8	1	1.10696	126.08041	270.00002	6	2	3
9	6	1.37948	136.81912	179.99471	5	1	2
10	6	1.37948	136.81912	179.99546	4	1	2
11	1	1.07901	179.99997	178.89060	1	2	3
12	7	2.54932	136.81912	189.99471	5	1	2
13	7	2.54932	136.81912	179.99546	4	1	2

Monocyclus Radikal [11]

Atom Number	OZ	Bind.Länge NA:I	Bind.Winkel NB:NA:I	Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	6	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0
2	99	1.02448	0.00000	0.00000	1	0	0
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1	0
4	6	1.41212	46.39664	180.00000	1	2	3
5	6	1.41212	46.39664	0.00000	1	2	3
6	6	1.09441	180.00233	90.00000	6	2	3
7	1	1.10383	125.48608	90.00365	6	2	3
8	1	1.10383	125.48729	270.00408	6	2	3
9	6	1.39995	135.78039	179.99589	5	1	2
10	6	1.39995	135.78039	180.01154	4	1	2
11	1	1.07635	180.00473	181.66047	1	2	3
12	7	2.56196	135.78039	179.99589	5	1	2
13	7	2.56196	135.78039	180.01154	4	1	2

Monocyclus Kation [11]

Atom Number	OZ	Bind.Länge NA:I	Bind.Winkel NB:NA:I	Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	6	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0
2	99	1.02499	0.00000	0.00000	1	0	0
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1	0
4	6	1.41944	45.99515	180.00000	1	2	3
5	6	1.41944	45.99515	0.00000	1	2	3
6	6	1.12286	180.05465	90.00000	2	1	5
7	1	1.10557	125.63425	89.99922	6	2	3
8	1	1.10556	125.52932	269.99888	6	2	3
9	6	1.39632	135.32729	180.07610	5	1	2
10	6	1.39632	135.32729	179.95117	4	1	2

Bicyclus Anion [11]

Atom Number	OZ	Bind.Länge NA:I	Bind.Winkel NB:NA:I	Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	6	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0
2	99	1.19186	0.00000	0.00000	1	0	0
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1	0
4	6	1.47723	32.24142	180.00000	1	2	3
5	6	1.47723	32.24142	0.00000	1	2	3
6	6	1.35720	126.78627	90.00000	2	1	5
7	1	1.09666	124.24766	89.99928	6	2	3
8	1	1.10071	125.78593	270.00071	6	2	3
9	6	1.41003	132.87681	128.56416	5	1	2
10	6	1.41003	132.87681	231.44976	4	1	2
11	1	1.04590	179.89245	181.17184	1	2	3
12	7	2.57528	132.87681	128.56416	5	1	2
13	7	2.57528	132.87681	231.44976	4	1	2

Bicyclus Radikal [11]

Atom Number	OZ	Bind.Länge NA:I	Bind.Winkel NB:NA:I	Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	6	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0
2	99	1.18463	0.00000	0.00000	1	0	0
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1	0
4	6	1.47274	33.15200	180.00000	1	2	3
5	6	1.47274	33.15200	0.00000	1	2	3
6	6	1.33237	126.96863	90.00000	2	1	5
7	1	1.09761	124.26453	90.05395	6	2	3
8	1	1.09843	125.07613	269.97677	6	2	3
9	6	1.40840	131.92335	133.38654	5	1	2
10	6	1.40840	131.92335	226.53596	4	1	2
11	1	1.05892	180.20924	185.44219	1	2	3
12	7	2.56969	131.92335	133.38654	5	1	2
13	7	2.56969	131.92335	226.53596	4	1	2

Tab. 9.2.3: System [12]

Monocyclus Anion [12]									
Atom Number	OZ	Bind. NA:I	Bind. NB:NA:I	Winkel Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB	NC		
1	6	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0		
2	99	1.00903	0.00000	0.00000	0	0	0		
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1	0		
4	6	1.40703	47.46069	180.00000	1	2	3		
5	6	1.40703	47.46069	0.00000	0	0	0		
6	6	1.05465	179.20412	90.00000	2	1	5		
7	1	1.11134	127.05088	89.99919	6	2	3		
8	1	1.11191	126.69169	269.99911	6	2	3		
9	1	1.06635	137.25170	178.81321	5	1	2		
10	1	1.06635	137.25170	178.81321	4	1	2		
11	7	1.42191	132.53415	188.96589	1	1	6		
12	1	1.01168	108.79362	-38.34271	11	1	4		
13	1	1.01168	108.79362	35.01056	11	1	5		
Monocyclus Radical [12]									
Atom Number	OZ	Bind. NA:I	Bind. NB:NA:I	Winkel Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB	NC		
1	6	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0		
2	99	1.02029	0.00000	0.00000	0	0	0		
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1	0		
4	6	1.41322	46.24739	180.00000	1	2	3		
5	6	1.41322	46.24739	0.00000	0	0	0		
6	6	1.09011	179.95304	90.00000	2	1	5		
7	1	1.10487	125.84449	90.00938	6	2	3		
8	1	1.10505	125.88987	269.99446	6	2	3		
9	1	1.07099	136.00837	180.61747	5	1	2		
10	1	1.07099	136.00837	179.36825	4	1	2		
11	7	1.40249	133.58668	186.55505	1	4	6		
12	1	1.00806	110.94284	-38.81036	11	1	4		
13	1	1.00806	110.94284	38.40665	11	1	5		
Monocyclus Kation [12]									
Atom Number	OZ	Bind. NA:I	Bind. NB:NA:I	Winkel Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB	NC		
1	6	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0		
2	99	1.04132	0.00000	0.00000	0	0	0		
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1	0		
4	6	1.42608	45.27965	180.00000	1	2	3		
5	6	1.42608	45.27965	0.00000	0	0	0		
6	6	1.11115	181.51245	90.00000	2	1	5		
7	1	1.10540	152.81700	89.99997	6	2	3		
8	1	1.10593	152.91018	269.99980	6	2	3		
9	1	1.08025	144.98197	188.80200	5	1	2		
10	1	1.08025	144.98197	178.20508	4	1	2		
11	7	1.37020	136.28441	188.79338	1	4	6		

Bicyclus Kation [12]

Atom Number	OZ	Bind. NA:I	Bind. NB:NA:I	Winkel Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB	NC		
1	6	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0		
2	99	1.22691	0.00000	0.00000	0	0	0		
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1	0		
4	6	1.53651	29.80370	180.00000	1	2	3		
5	6	1.53651	29.80370	0.00000	0	0	0		
6	6	1.37611	123.87993	90.00000	2	1	5		
7	1	1.09685	124.23989	90.00040	6	2	3		
8	1	1.10336	126.23559	270.00000	6	2	3		
9	1	1.07717	134.68323	270.55973	5	1	2		
10	1	1.07717	134.68323	230.43787	4	1	2		
11	7	1.42487	123.55579	163.38304	1	4	6		
12	1	1.02498	109.18772	-18.91461	11	1	4		
13	1	1.02498	109.18772	-19.12466	11	1	5		

Bicyclus Radikal [12]

Atom Number	OZ	Bind. NA:I	Bind. NB:NA:I	Winkel Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB	NC		
1	6	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0		
2	99	1.15093	0.00000	0.00000	0	0	0		
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1	0		
4	6	1.47351	32.35254	180.00000	1	2	3		
5	6	1.47351	32.35254	0.00000	0	0	0		
6	6	1.35791	127.29623	90.00000	2	1	5		
7	1	1.09861	124.31267	90.03200	6	2	3		
8	1	1.09861	125.22831	270.01209	6	2	3		
9	1	1.07428	131.58963	132.59211	5	1	2		
10	1	1.07428	131.58963	227.24253	4	1	2		
11	7	1.37349	145.23184	250.77830	1	4	6		
12	1	1.00900	110.35264	-48.23665	11	1	4		
13	1	1.00900	110.35264	55.13186	11	1	5		

Tab. 9.2.4: System [13]

Monocyclus Anion [13]									
Atom Number	Bind.Länge	Bind.Winkel	Dieder-Winkel	NA:I	NB:NA:I	NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	6	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0
2	99	1.00261	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1	0	0
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	0.00000	0.00000	2	1	0
4	6	1.41617	47.44438	180.00000	180.00000	180.00000	1	2	3
5	6	1.41617	47.44438	0.00000	0.00000	0.00000	1	2	3
6	6	1.07262	178.93999	90.00000	90.00000	90.00000	2	1	5
7	1	1.10720	126.39167	89.99960	89.99960	89.99960	6	2	3
8	1	1.10764	125.91792	125.91792	269.99993	269.99993	6	2	3
9	6	1.37845	137.07901	137.07901	179.85016	179.85016	5	1	2
10	6	1.37845	137.07901	180.14517	180.14517	180.14517	4	1	2
11	7	1.40668	179.96871	181.91823	181.91823	181.91823	1	2	3
12	7	2.54836	137.07901	179.85016	179.85016	179.85016	5	1	2
13	7	2.54836	137.07901	180.14517	180.14517	180.14517	4	1	2
14	1	1.00775	110.86189	329.17625	329.17625	329.17625	11	1	4
15	1	1.00775	110.86189	30.95999	30.95999	30.95999	11	1	5
Monocyclus Radikal [13]									
Atom Number	Bind.Länge	Bind.Winkel	Dieder-Winkel	NA:I	NB:NA:I	NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	0	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0
2	99	1.02553	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1	0	0
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	0.00000	0.00000	2	1	0
4	6	1.42144	46.20955	180.00000	180.00000	180.00000	1	2	3
5	6	1.42144	46.20955	0.00000	0.00000	0.00000	1	2	3
6	6	1.09543	178.47406	90.00000	90.00000	90.00000	2	1	5
7	1	1.10444	125.79669	90.00334	90.00334	90.00334	6	2	3
8	1	1.10453	125.42649	270.00334	270.00334	270.00334	6	2	3
9	6	1.39760	179.51136	179.51136	179.51136	179.51136	5	1	2
10	6	1.39760	135.83717	180.50172	180.50172	180.50172	4	1	2
11	7	1.38743	179.95708	181.71217	181.71217	181.71217	1	2	3
12	7	2.56070	135.83717	179.51136	179.51136	179.51136	5	1	2
13	7	2.56070	135.83717	180.50172	180.50172	180.50172	4	1	2
14	1	1.00508	113.44568	332.97218	332.97218	332.97218	11	1	4
15	1	1.00508	113.44568	27.29317	27.29317	27.29317	11	1	5
Monocyclus Kation [13]									
Atom Number	Bind.Länge	Bind.Winkel	Dieder-Winkel	NA:I	NB:NA:I	NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	0	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0
2	99	1.04761	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1	0	0
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	0.00000	0.00000	2	1	0
4	6	1.43652	45.15272	180.00000	180.00000	180.00000	1	2	3
5	6	1.43652	45.15272	0.00000	0.00000	0.00000	1	2	3
6	6	1.11757	179.94046	90.00000	90.00000	90.00000	2	1	5

Monocyclus Anion [13]									
Atom Number	Bind.Länge	Bind.Winkel	Dieder-Winkel	NA:I	NB:NA:I	NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
7	1	1.10573	125.65903	89.99850	89.99850	89.99850	6	2	3
8	1	1.10583	125.58789	269.99978	269.99978	269.99978	6	2	3
9	6	1.39590	134.71299	179.98325	179.98325	179.98325	5	1	2
10	6	1.39590	134.71299	180.04551	180.04551	180.04551	4	1	2
11	7	1.34390	179.99750	181.14656	181.14656	181.14656	1	2	3
12	7	2.56227	134.71299	179.98325	179.98325	179.98325	5	1	2
13	7	2.56227	134.71299	180.04551	180.04551	180.04551	4	1	2
14	1	1.00013	121.60378	359.94200	359.94200	359.94200	11	1	4
15	1	1.00013	121.60378	0.22313	0.22313	0.22313	11	1	5
Bicyclus Anion [13]									
Atom Number	Bind.Länge	Bind.Winkel	Dieder-Winkel	NA:I	NB:NA:I	NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	6	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0
2	99	1.18370	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1	0	0
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	0.00000	0.00000	2	1	0
4	6	1.46898	32.46760	180.00000	180.00000	180.00000	1	2	3
5	6	1.46898	32.46760	0.00000	0.00000	0.00000	1	2	3
6	6	1.35552	126.19080	90.00000	90.00000	90.00000	2	1	5
7	1	1.09611	124.33715	89.99953	89.99953	89.99953	6	2	3
8	1	1.10057	125.44680	270.00221	270.00221	270.00221	6	2	3
9	6	1.41013	133.12192	128.54316	128.54316	128.54316	5	1	2
10	6	1.41013	133.12192	231.44304	231.44304	231.44304	4	1	2
11	7	1.39369	179.95452	181.82778	181.82778	181.82778	1	2	3
12	7	2.57494	133.12192	128.54316	128.54316	128.54316	5	1	2
13	7	2.57494	133.12192	231.44304	231.44304	231.44304	4	1	2
14	1	1.02727	104.96732	323.25232	323.25232	323.25232	11	1	4
15	1	1.02727	104.96732	36.54914	36.54914	36.54914	11	1	5
Bicyclus Radikal [13]									
Atom Number	Bind.Länge	Bind.Winkel	Dieder-Winkel	NA:I	NB:NA:I	NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	6	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0
2	99	1.18686	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1	0	0
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	0.00000	0.00000	2	1	0
4	6	1.47693	32.79785	180.00000	180.00000	180.00000	1	2	3
5	6	1.47693	32.79785	0.00000	0.00000	0.00000	1	2	3
6	6	1.34116	125.54295	90.00000	90.00000	90.00000	2	1	5
7	1	1.09668	124.29020	89.98085	89.98085	89.98085	6	2	3
8	1	1.09873	124.84566	270.01409	270.01409	270.01409	6	2	3
9	6	1.40863	132.00366	132.84888	132.84888	132.84888	5	1	2
10	6	1.40863	132.00366	227.04388	227.04388	227.04388	4	1	2
11	7	1.36631	179.76851	182.41234	182.41234	182.41234	1	2	3
12	7	2.56972	132.00366	132.84888	132.84888	132.84888	5	1	2
13	7	2.56972	132.00366	227.04388	227.04388	227.04388	4	1	2
14	1	1.00919	111.55313	331.04131	331.04131	331.04131	11	1	4
15	1	1.00919	111.55313	29.34713	29.34713	29.34713	11	1	5

Monocyclus Anion [14]									
Atom Number	OZ	Bind.Länge NA:I	Bind.Winkel NB:NA:I	Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB	NC		
1	6	0.0000	0.0000	0.0000	0	0	0		
2	99	0.95623	0.0000	0.0000	1	0	0		
3	99	1.00000	90.0000	0.0000	2	1	0		
4	6	1.41405	47.82352	180.0000	1	2	3		
5	6	1.41405	47.82352	0.0000	1	2	3		
6	6	1.11230	180.02333	90.0000	2	1	5		
7	1	1.10741	126.08591	90.0000	6	2	3		
8	1	1.10746	126.08591	270.0000	6	2	3		
9	6	1.42539	136.88729	179.92200	5	1	2		
10	6	1.42539	136.88729	179.92200	4	1	2		
11	1	1.07937	179.99900	182.59682	1	2	3		
12	6	1.40000	120.0000	0.15989	10	4	1		
13	6	1.40000	120.0000	180.0000	12	10	4		
14	6	1.40000	120.0000	0.0000	13	12	10		
15	6	1.40000	120.0000	0.0000	14	13	12		
16	6	1.40000	120.0000	0.0000	15	14	13		
17	1	1.08000	120.0000	0.0000	12	10	4		
18	1	1.08000	120.0000	180.0000	13	12	10		
19	1	1.08000	120.0000	180.0000	14	13	12		
20	1	1.08000	120.0000	180.0000	15	14	13		
21	1	1.08000	120.0000	180.0000	16	15	14		
22	6	1.40000	120.0000	0.08556	9	5	1		
23	6	1.40000	120.0000	180.0000	22	9	5		
24	6	1.40000	120.0000	0.0000	23	22	9		
25	6	1.40000	120.0000	0.0000	24	23	22		
26	6	1.40000	120.0000	25.24.23	25	24	23		
27	1	1.08000	120.0000	0.0000	22	9	5		
28	1	1.08000	120.0000	180.0000	23	22	9		
29	1	1.08000	120.0000	180.0000	24	23	22		
30	1	1.08000	120.0000	180.0000	25	24	23		
31	1	1.08000	120.0000	180.0000	26	25	24		

Monocyclus Radikal [14]									
Atom Number	OZ	Bind.Länge NA:I	Bind.Winkel NB:NA:I	Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB	NC		
1	6	0.0000	0.0000	0.0000	0	0	0		
2	99	1.00055	0.0000	0.0000	1	0	0		
3	99	1.00000	90.0000	0.0000	2	1	0		
4	6	1.40979	46.67021	180.0000	1	2	3		
5	6	1.40979	46.67021	0.0000	1	2	3		
6	6	1.10802	180.13353	90.0000	2	1	5		
7	1	1.10422	125.73681	90.0000	6	2	3		
8	1	1.10422	125.68358	270.0000	6	2	3		
9	6	1.46013	136.19716	170.02685	5	1	2		
10	6	1.46013	136.19716	179.89543	4	1	2		
11	1	1.07600	179.97542	218.80191	1	2	3		
12	6	1.40000	120.0000	88.91123	10	4	1		
13	6	1.40000	120.0000	180.0000	12	10	4		

Monocyclus Kation [14]

Atom Number	OZ	Bind.Länge NA:I	Bind.Winkel NB:NA:I	Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB	NC		
1	6	0.0000	0.0000	0.0000	0	0	0		
2	99	0.97070	0.0000	0.0000	1	0	0		
3	99	1.00000	90.0000	0.0000	2	1	0		
4	6	1.41982	46.92010	180.0000	1	2	3		
5	6	1.41982	46.92010	0.0000	1	2	3		
6	6	1.14323	179.99897	90.0000	2	1	5		
7	1	1.10467	125.42161	90.0000	6	2	3		
8	1	1.10459	125.51113	270.0000	6	2	3		
9	6	1.43331	136.20806	180.01470	5	1	2		
10	6	1.43331	136.20806	179.99116	4	1	2		
11	1	1.07640	180.00229	181.95013	1	2	3		
12	6	1.40000	120.0000	-0.30251	10	4	1		
13	6	1.40000	120.0000	180.0000	12	10	4		
14	6	1.40000	120.0000	0.0000	13	12	10		
15	6	1.40000	120.0000	0.0000	14	13	12		
16	6	1.40000	120.0000	0.0000	15	14	13		
17	1	1.08000	120.0000	0.0000	12	10	4		
18	1	1.08000	120.0000	180.0000	13	12	10		
19	1	1.08000	120.0000	180.0000	14	13	12		
20	1	1.08000	120.0000	180.0000	15	14	13		
21	1	1.08000	120.0000	180.0000	16	15	14		
22	6	1.40000	120.0000	-0.41151	9	5	1		
23	6	1.40000	120.0000	180.0000	22	9	5		
24	6	1.40000	120.0000	0.0000	23	22	9		
25	6	1.40000	120.0000	0.0000	24	23	22		
26	6	1.40000	120.0000	0.0000	25	24	23		
27	1	1.08000	120.0000	0.0000	22	9	5		
28	1	1.08000	120.0000	180.0000	23	22	9		
29	1	1.08000	120.0000	180.0000	24	23	22		
30	1	1.08000	120.0000	180.0000	25	24	23		
31	1	1.08000	120.0000	180.0000	26	25	24		

16	6	1.45000	120.00000	0.00000	15 14 13
17	1	1.08000	120.00000	0.00000	12 10 4
18	1	1.08000	120.00000	180.00000	13 12 10
19	1	1.08000	120.00000	180.00000	14 13 12
20	1	1.08000	120.00000	180.00000	15 14 13
21	1	1.08000	120.00000	180.00000	16 15 14
22	6	1.45000	120.00000	69.46220	9 5 1
23	6	1.40000	120.00000	180.00000	22 9 5
24	6	1.40000	120.00000	0.00000	23 22 9
25	6	1.40000	120.00000	0.00000	24 23 22
26	6	1.40000	120.00000	0.00000	25 24 23
27	1	1.08000	120.00000	0.00000	22 9 5
28	1	1.08000	120.00000	180.00000	23 22 9
29	1	1.08000	120.00000	180.00000	24 23 22
30	1	1.08000	120.00000	180.00000	25 24 23
31	1	1.08000	120.00000	180.00000	26 25 24

Bicyclus Anion [14]						
Atom Number	OZ	Bind.Länge NA:I	Bind.NA:I NB:NA:I	Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA NB NC	
1	6	0.00000	0.00000	0.00000	0 0 0	
2	99	1.21389	0.00000	0.00000	1 0 0	
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2 1 0	
4	6	1.49096	31.00000	180.00000	1 2 3	
5	6	1.49096	31.00000	0.00000	1 2 3	
6	6	1.36571	124.64969	90.00000	6 2 3	
7	1	1.09721	123.91143	90.00000	6 2 3	
8	9	1.10070	126.46902	270.00000	5 1 2	
9	6	1.46441	131.44562	132.27482	6 2 3	
10	6	1.46441	131.44562	227.61383	4 1 2	
11	1	1.04471	179.95306	181.78064	1 2 3	
12	6	1.40000	120.00000	24.60188	10 4 1	
13	6	1.40000	120.00000	180.00000	12 10 4	
14	6	1.40000	120.00000	0.00000	13 12 10	
15	6	1.40000	120.00000	0.00000	14 13 12	
16	6	1.40000	120.00000	0.00000	15 14 13	
17	1	1.08000	120.00000	0.00000	12 10 4	
18	1	1.08000	120.00000	180.00000	13 12 10	
19	1	1.08000	120.00000	180.00000	14 13 12	
20	1	1.08000	120.00000	180.00000	15 14 13	
21	1	1.08000	120.00000	180.00000	16 15 14	
22	6	1.40000	120.00000	-24.51435	9 5 1	
23	6	1.40000	120.00000	180.00000	22 9 5	
24	6	1.40000	120.00000	0.00000	23 22 9	
25	6	1.40000	120.00000	0.00000	24 23 22	
26	1	1.40000	120.00000	0.00000	25 24 23	
27	1	1.08000	120.00000	0.00000	22 9 5	
28	1	1.08000	120.00000	180.00000	23 22 9	
29	1	1.08000	120.00000	180.00000	24 23 22	
30	1	1.08000	120.00000	180.00000	25 24 23	
31	1	1.08000	120.00000	180.00000	26 25 24	

Bicyclus Radikal [14]						
Atom Number	OZ	Bind.Länge NA:I	Bind.NA:I NB:NA:I	Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA NB NC	
1	6	0.00000	0.00000	0.00000	0 0 0	
2	99	1.17328	0.00000	0.00000	1 0 0	
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2 1 0	
4	6	1.46503	33.86536	180.00000	1 2 3	
5	6	1.46503	33.86536	0.00000	1 2 3	
6	6	1.31784	128.19529	90.00000	2 1 5	
7	1	1.09846	124.76466	90.00000	6 2 3	
8	1	1.09846	125.27231	270.00000	6 2 3	
9	6	1.46918	131.56786	141.10973	5 1 2	
10	6	1.46918	131.56786	218.93690	4 1 2	
11	1	1.05911	180.32631	190.32570	1 2 3	
12	6	1.40000	120.00000	110.85364	10 4 1	
13	6	1.40000	120.00000	180.00000	12 10 4	
14	6	1.40000	120.00000	0.00000	13 12 10	
15	6	1.40000	120.00000	0.00000	14 13 12	

Tab. 9.2.6: Systems [16]

Monocyclus Kation [16]						
Atom Number	OZ	Bind NA:I	Bind.Länge NB:NA:I	Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB NC
1	99	0.00000	0.00000	0.00000	0	0
2	6	0.00000	0.00000	0.00000	0	0
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1
4	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1
5	6	1.00000	115.51797	27.61643	2	1
6	6	1.42081	115.51797	211.46531	2	1
7	6	1.42081	128.58333	192.78088	5	2
8	6	1.37605	128.58333	183.60352	6	2
9	6	1.37605	128.58333	0.76772	7	5
10	6	1.50153	128.59558	0.74422	8	6
11	1	1.09953	114.83570	10.65137	5	2
12	1	1.09953	114.83570	1.64422	6	2
13	1	1.09909	117.35009	177.43942	7	5
14	1	1.09909	117.35009	177.57006	8	6
15	1	1.11650	108.48610	199.64618	9	7
16	1	1.11882	107.06057	85.99030	7	5
17	1	1.11881	107.07015	86.29288	10	8
18	1	1.11660	108.43900	199.82949	10	8
19	1	1.10077	115.60956	188.26596	2	5

Bicyclus Anion [16]						
Atom Number	OZ	Bind NA:I	Bind.Länge NB:NA:I	Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB NC
1	99	0.00000	0.00000	0.00000	0	0
2	6	1.00000	0.00000	0.00000	0	0
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1
4	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1
5	6	1.39713	123.58817	-0.72199	2	1
6	6	1.39713	123.58817	180.36083	2	1
7	6	1.49312	109.29958	180.35983	5	2
8	6	1.49312	109.29958	179.67620	6	2
9	6	1.58975	119.99070	97.81708	7	5
10	6	1.58975	119.99070	262.08242	8	6
11	1	1.07794	127.41108	2.70183	5	2
12	1	1.07794	127.41108	-2.69308	6	2
13	1	1.11074	113.26141	232.78843	7	5
14	1	1.11074	113.26141	127.11937	8	6
15	1	1.10501	115.80776	12.02355	9	7
16	1	1.10890	114.40477	136.86669	7	5
17	1	1.10888	114.40720	223.02130	10	8
18	1	1.10436	115.81372	347.87301	9	7
19	1	1.09027	123.58981	178.94969	2	5

Monocyclus Anion [16]						
Atom Number	OZ	Bind NA:I	Bind.Länge NB:NA:I	Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB NC
1	99	0.00000	0.00000	0.00000	0	0
2	6	0.00000	0.00000	0.00000	1	0
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1
4	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1
5	6	1.00000	116.34530	-4.41250	2	1
6	6	1.41139	116.34530	174.98252	2	1
7	6	1.41139	126.58359	172.13532	4	4
8	6	1.71111	129.90357	173.13532	5	2
9	6	1.86728	127.48044	173.88623	6	2
10	6	1.86728	127.48044	-3.88660	7	5
11	1	1.0354	118.49584	-7.59915	8	6
12	1	1.0354	118.49584	-5.32872	9	7
13	1	1.09429	118.17235	177.86861	6	2
14	1	1.09429	118.17235	177.84638	8	6
15	1	1.12063	110.13660	278.39367	9	7
16	1	1.12182	109.00391	164.49520	7	5
17	1	1.12150	108.98191	164.27287	10	8
18	1	1.12073	110.12205	278.13690	10	8
19	1	1.09431	116.34846	172.85639	2	5

Monocyclus Radikal [16]						
Atom Number	OZ	Bind NA:I	Bind.Länge NB:NA:I	Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB NC
1	99	0.00000	0.00000	0.00000	0	0
2	6	1.00000	0.00000	0.00000	0	0
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1
4	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1
5	6	1.42536	115.96929	20.05430	1	3
6	6	1.42536	115.96929	202.09212	2	1
7	6	1.36381	128.74653	189.98627	5	2
8	6	1.36381	128.74653	186.02852	6	2
9	6	1.49832	128.36117	2.88367	7	5
10	6	1.49832	128.36117	1.98303	8	6
11	1	1.09853	114.45488	9.28278	5	2
12	1	1.09853	114.45488	8.81681	6	2
13	1	1.09538	117.86815	180.35608	7	5
14	1	1.09538	117.86815	179.84572	8	6
15	1	1.11574	108.73481	196.05627	9	7
16	1	1.11683	108.55985	81.46946	7	5
17	1	1.11708	108.60243	82.23355	10	8
18	1	1.11637	108.64535	196.74328	10	8
19	1	1.09406	115.98659	187.58191	2	5

Tab. 9.2.8: System [17]

Bicyclus Radikal [16]									
Atom Number	OZ	Bind.Länge NA:I	Bind.Winkel NB:NA:I	Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB	NC		
1	99	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0		
2	6	1.00000	0.00000	0.00000	1	0	0		
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1	0		
4	99	1.00000	90.00000	0.00000	1	2	3		
5	6	1.40025	124.71490	0.28625	2	1	4		
6	6	1.40025	124.71490	179.81681	5	2	1		
7	6	1.50625	110.90633	178.79791	5	2	1		
8	6	1.50625	110.90633	180.99556	6	2	1		
9	6	1.53387	118.90986	97.78396	7	5	2		
10	6	1.53387	118.90986	262.80979	8	6	2		
11	6	1.08113	126.48842	-0.32040	5	2	1		
12	1	1.08113	126.48842	233.97984	7	5	2		
13	1	1.0420	112.02884	126.55546	8	6	2		
14	1	1.0420	115.61601	12.88104	9	7	5		
15	1	1.0533	113.59813	137.80704	9	7	5		
16	1	1.0533	113.59813	222.89610	10	8	6		
17	1	1.05340	115.55290	347.78500	10	8	6		
18	1	1.10454	124.72240	178.99421	2	5	7		
19	1	1.08474							

Bicyclus Kation [16]

Atom Number	OZ	Bind.Länge NA:I	Bind.Winkel NB:NA:I	Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB	NC		
1	99	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0		
2	6	1.00000	0.00000	0.00000	1	0	0		
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1	3		
4	99	1.00000	90.00000	0.00000	1	2	3		
5	6	1.40837	124.85358	-0.48029	2	1	4		
6	6	1.40837	124.85358	180.59637	5	2	1		
7	6	1.50204	110.69937	179.10184	5	2	1		
8	6	1.50204	110.69937	180.89722	6	2	1		
9	6	1.56677	118.94093	98.43440	7	5	2		
10	6	1.56677	118.94093	261.56837	8	6	2		
11	1	1.08852	125.94790	-0.84490	5	2	1		
12	1	1.08852	125.94790	233.80250	7	5	2		
13	1	1.0659	111.91149	126.20755	8	6	2		
14	1	1.0659	111.91149	12.40787	9	7	5		
15	1	1.10404	115.09114	136.81446	9	7	5		
16	1	1.10468	112.61644	136.81446	10	8	6		
17	1	1.10468	112.61644	223.18320	10	8	6		
18	1	1.10404	115.09313	347.59316	2	5	7		
19	1	1.08730	125.85781	178.59998					

Monocyclus Anion [17]									
Atom Number	OZ	Bind.Länge NA:I	Bind.Winkel NB:NA:I	Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB	NC		
1	0	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0		
2	6	1.00000	0.00000	0.00000	1	0	0		
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1	0		
4	99	1.00000	90.00000	0.00000	1	2	3		
5	6	1.42649	116.70897	22.73157	2	1	4		
6	6	1.42649	116.70897	202.99861	5	2	1		
7	6	1.36875	129.50197	188.78200	5	2	1		
8	6	1.36875	129.50197	186.34967	6	2	1		
9	6	1.48722	128.33373	3.28972	7	5	2		
10	6	1.48722	128.33373	3.68875	8	6	2		
11	1	1.10301	115.65688	8.24628	5	2	1		
12	1	1.0301	115.65688	6.08072	6	2	1		
13	1	1.09496	117.68492	182.07730	7	5	2		
14	1	1.09496	117.68492	182.04931	8	6	2		
15	1	1.12072	109.08291	194.99211	9	7	5		
16	1	1.12004	110.32576	80.84423	9	7	5		
17	1	1.11992	110.13716	81.26319	10	8	6		
18	1	1.12096	109.03499	195.31955	10	8	6		
19	8	1.38237	116.78036	185.19117	2	5	7		
20	1	0.95263	108.83906	89.24417	19	2	5		

Monocyclus Radikal [17]									
Atom Number	OZ	Bind.Länge NA:I	Bind.Winkel NB:NA:I	Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB	NC		
1	0	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0		
2	6	1.00000	0.00000	0.00000	1	0	0		
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1	0		
4	99	1.00000	90.00000	0.00000	1	2	3		
5	6	1.44869	116.50320	23.11069	2	1	4		
6	6	1.44869	116.50320	205.00804	5	2	1		
7	6	1.35768	128.37767	190.26007	5	2	1		
8	6	1.35768	128.37767	186.34812	6	2	1		
9	6	1.49804	129.12277	2.52825	7	5	2		
10	6	1.49804	129.12277	2.35279	8	6	2		
11	1	1.09905	115.60069	10.34069	5	2	1		
12	1	1.09905	115.60069	6.04144	6	2	1		
13	1	1.09613	117.38440	180.69765	7	5	2		
14	1	1.09613	117.38440	180.44653	8	6	2		
15	1	1.11554	108.74109	195.14144	9	7	5		
16	1	1.11632	108.82688	80.41501	9	7	5		
17	1	1.11635	108.88100	80.38281	10	8	6		
18	1	1.11544	108.84170	195.13866	10	8	6		
19	8	1.35621	119.72554	188.20579	2	5	7		
20	1	0.94766	113.55613	2.33375	19	2	5		

Monocyclus Kation [17]

Atom Number	OZ	Bind.Länge NA:I	Bind.Winkel NB:NA:I	Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	0	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0
2	6	1.00000	0.00000	0.00000	1	0	0
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1	0
4	99	1.00000	90.00000	0.00000	1	2	3
5	6	1.00000	90.00000	0.00000	2	1	4
6	6	1.45740	116.53982	41.13825	2	1	4
7	6	1.45740	116.53982	222.38025	5	2	1
8	6	1.36357	128.28027	190.76145	5	2	1
9	6	1.36357	128.28027	187.05715	6	2	1
10	6	1.50187	129.48286	0.39941	7	5	2
11	1	1.09954	115.55058	0.45950	8	2	1
12	1	1.09954	115.55058	9.76765	5	2	1
13	1	1.09954	116.89400	5.64522	6	2	1
14	1	1.09954	116.89400	178.17831	7	5	2
15	1	1.11584	108.56102	197.73173	9	7	5
16	1	1.11761	107.70766	83.66729	9	7	5
17	1	1.11760	107.71757	84.07492	10	6	6
18	1	1.11597	108.55155	198.09627	10	6	7
19	8	1.31579	119.79811	189.43678	2	5	7
20	1	0.95509	118.30437	0.25678	19	2	5

Bicyclus Anton [17]

Atom Number	OZ	Bind.Länge NA:I	Bind.Winkel NB:NA:I	Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	99	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0
2	6	1.00000	0.00000	0.00000	1	0	0
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1	0
4	99	1.00000	90.00000	0.00000	1	2	3
5	6	1.40757	123.38896	-0.07382	2	1	4
6	6	1.40757	123.38896	180.18953	5	2	1
7	6	1.49053	108.58769	179.58265	5	2	1
8	6	1.49053	108.58769	180.41065	6	2	1
9	6	1.55910	120.01503	98.24599	7	5	2
10	6	1.55910	120.01503	261.78048	7	5	2
11	1	1.07708	128.07583	2.03640	8	6	2
12	1	1.07708	128.07583	-1.68935	5	2	1
13	1	1.11084	113.01690	232.87079	7	5	2
14	1	1.11084	113.01690	127.13641	8	6	2
15	1	1.10489	115.80938	11.43086	9	7	5
16	1	1.10870	114.37546	136.29938	9	7	5
17	1	1.10866	114.36560	223.71334	10	6	7
18	1	1.10485	115.77528	348.56970	10	6	7
19	8	1.36699	125.02566	178.97392	2	5	7
20	1	0.94701	110.65716	0.26943	19	2	5

Bicyclus Radikal [17]

Atom Number	OZ	Bind.Länge NA:I	Bind.Winkel NB:NA:I	Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	0	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0
2	6	1.00000	0.00000	0.00000	1	0	0
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1	0
4	99	1.00000	90.00000	0.00000	1	2	3
5	6	1.41199	124.48390	-0.98142	2	1	4
6	6	1.41199	124.48390	181.38990	5	2	1
7	6	1.50341	110.13252	180.80367	5	2	1
8	6	1.50341	110.13252	179.09116	6	2	1
9	6	1.55404	118.94393	98.38336	7	5	2
10	6	1.55404	118.94393	262.02218	8	6	2
11	1	1.08060	127.17953	1.74664	5	2	1
12	1	1.08060	127.17953	-1.78210	6	2	1
13	1	1.10468	111.82140	234.23892	7	5	2
14	1	1.10468	111.82140	126.13080	8	6	2
15	1	1.10450	115.57499	11.91238	9	7	5
16	1	1.10498	113.65468	136.83586	9	7	5
17	1	1.10523	113.61400	223.45890	10	6	6
18	1	1.10477	115.50267	348.28873	10	6	7
19	8	1.35454	127.48433	178.86884	2	5	7
20	1	0.94816	112.20423	-0.48699	19	2	5

Bicyclus Kation [17]

Atom Number	OZ	Bind.Länge NA:I	Bind.Winkel NB:NA:I	Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	0	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0
2	6	1.00000	0.00000	0.00000	1	0	0
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1	0
4	99	1.00000	90.00000	0.00000	1	2	3
5	6	1.42256	124.99665	-0.50321	2	1	4
6	6	1.42256	124.99665	180.61086	2	1	4
7	6	1.49712	110.37101	179.07919	5	2	1
8	6	1.49712	110.37101	180.91380	6	2	1
9	6	1.56835	118.95320	98.79050	7	5	2
10	6	1.56835	118.95320	261.23635	8	6	2
11	1	1.10715	115.83363	-1.03126	5	2	1
12	1	1.10715	115.83363	1.06639	6	2	1
13	1	1.10715	115.83363	233.79385	7	5	2
14	1	1.10395	115.07522	126.32458	8	6	2
15	1	1.10395	115.07522	11.84467	9	7	5
16	1	1.10465	112.58616	136.25306	9	7	5
17	1	1.10465	112.53355	223.80621	10	6	6
18	1	1.10401	115.04143	348.16023	10	6	7
19	8	1.34374	129.47682	178.94196	2	5	7
20	1	0.95070	114.38206	-2.42706	19	2	5

Monocyclus Anion [18]

Atom Number	OZ	Bind. NA:I	Bind. NB:NA:I	Bind. NC:NB:NA:I	Dieder-Winkel	NA	NB	NC
1	99	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0	0
2	6	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0	0
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	0	0	0	0
4	99	1.00000	90.00000	0.00000	1	2	3	4
5	6	1.43770	116.40300	0.00000	0	0	0	0
6	6	1.43770	116.40300	180.00000	2	1	4	4
7	6	1.37970	128.17300	170.24100	5	2	1	4
8	6	1.37970	128.17300	170.24100	6	2	1	4
9	6	1.48620	128.19000	-0.30108	7	5	2	2
10	6	1.48620	128.19000	-1.84508	7	5	2	2
11	6	1.44530	117.24600	-8.63532	8	6	2	2
12	6	1.44530	117.24600	-9.12319	8	6	2	2
13	1	1.09440	118.60700	179.01700	7	5	2	2
14	1	1.09440	118.60700	178.15800	8	6	2	2
15	1	1.11840	110.36200	280.43250	9	7	5	2
16	1	1.11840	108.97560	165.85850	9	7	5	2
17	1	1.11860	109.03630	167.25500	10	8	6	2
18	1	1.11730	110.54310	282.10140	10	8	6	2
19	8	1.37970	116.47130	173.86770	12	5	7	1
20	7	2.60880	117.69180	-9.66806	5	2	1	4
21	7	2.60880	117.69180	-9.13900	6	2	1	4
22	1	0.95230	101.32960	272.83500	19	1	4	4

Monocyclus Kation [14]

Atom Number	OZ	Bind. NA:I	Bind. NB:NA:I	Bind. NC:NB:NA:I	Dieder-Winkel	NA	NB	NC
1	99	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0	0
2	6	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0	0
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	0	0	0	0
4	99	1.00000	90.00000	0.00000	1	2	3	4
5	6	1.46860	116.51800	0.00000	0	0	0	0
6	6	1.46860	116.51800	180.00000	2	1	4	4
7	6	1.37600	128.54200	180.22700	5	2	1	4
8	6	1.37600	128.54200	180.22700	6	2	1	4
9	6	1.49280	133.97200	0.01800	7	5	2	2
10	6	1.49280	133.97200	0.00200	8	6	2	2
11	6	1.43570	116.36860	0.14300	5	2	1	4
12	6	1.43570	116.36860	0.20100	6	2	1	4
13	1	1.10470	116.00870	179.83200	7	5	2	2
14	1	1.10470	116.00870	179.90800	8	6	2	2
15	1	1.12060	105.58320	234.50725	9	7	5	2
16	1	1.12060	105.48356	123.58600	9	7	5	2
17	1	1.12050	105.42700	123.60750	10	8	6	2
18	1	1.11200	105.49100	234.47000	10	8	6	2
19	8	1.11200	111.84400	180.18100	2	5	7	1
20	7	2.59740	116.94100	0.17200	6	2	1	4
21	7	2.59740	116.94100	0.19000	6	2	1	4
22	1	0.95510	106.12200	179.98750	19	1	4	4

Bicyclus Anion [18]

Atom Number	OZ	Bind. NA:I	Bind. NB:NA:I	Bind. NC:NB:NA:I	Dieder-Winkel	NA	NB	NC
1	99	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0	0
2	6	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0	0
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	0	0	0	0
4	99	1.00000	90.00000	0.00000	1	2	3	4
5	6	1.41880	123.30600	0.00000	0	0	0	0
6	6	1.41880	123.30600	180.00000	2	1	4	4
7	6	1.50480	108.12400	181.75900	5	2	1	4
8	6	1.50480	108.12400	177.89600	6	2	1	4
9	6	1.55610	119.59000	97.34700	7	5	2	2
10	6	1.55610	119.59000	263.14700	8	6	2	2
11	6	1.39440	128.49600	2.54400	5	2	1	4
12	6	1.39440	128.49600	-2.00300	6	2	1	4
13	1	1.10850	112.40100	128.86800	7	5	2	2
14	1	1.10850	112.40100	128.01100	8	6	2	2
15	1	1.10450	115.79200	111.57800	9	7	5	2
16	1	1.10740	113.97400	136.34000	9	7	5	2
17	1	1.10440	115.75200	-9.95100	10	8	6	2
18	1	1.10680	114.11900	224.82700	10	8	6	2
19	8	1.35430	120.85500	180.56800	2	5	7	1
20	7	2.56310	128.81500	-2.48600	6	2	1	4
21	7	2.56310	128.81500	-3.04900	6	2	1	4
22	1	0.94735	112.58600	180.27700	19	1	4	4

Monocyclus Radikal [18]

Atom Number	OZ	Bind. NA:I	Bind. NB:NA:I	Bind. NC:NB:NA:I	Dieder-Winkel	NA	NB	NC
1	99	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0	0
2	6	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0	0
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	0	0	0	0
4	99	1.00000	90.00000	0.00000	1	2	3	4
5	6	1.44930	116.12700	0.00000	0	0	0	0
6	6	1.44930	116.12700	180.00000	2	1	4	4
7	6	1.37200	129.14300	179.37600	5	2	1	4
8	6	1.37200	129.14300	179.37600	6	2	1	4
9	6	1.49070	132.67400	-0.02800	7	5	2	2
10	6	1.49070	132.67400	-0.03200	8	6	2	2
11	6	1.44260	116.96400	-0.01900	5	2	1	4
12	6	1.44260	116.96400	-0.01900	6	2	1	4
13	1	1.09950	117.32600	179.26100	7	5	2	2
14	1	1.09950	117.32600	236.41500	8	6	2	2
15	1	1.12070	105.77300	124.78500	9	7	5	2
16	1	1.12070	105.83000	124.78500	9	7	5	2
17	1	1.12040	105.76900	246.38400	10	8	6	2
18	1	1.12080	105.71200	216.78800	10	8	6	2
19	8	1.35340	112.24900	179.20700	2	5	7	1
20	7	2.60430	117.74800	-0.04600	6	2	1	4
21	7	2.60430	117.74800	-0.02700	6	2	1	4
22	1	0.94590	106.04600	180.71000	19	1	4	4

Bicyclus Radikal [13]

Atom Number	OZ	Bind.Länge		Bind.Winkel		Dieder-Winkel		NA	NB	NC
		NA:I	NB:NA:I	NB:NA:I	NC:NB:NA:I	NC:NB:NA:I	NA NB NC			
1	99	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0 0 0			
2	6	1.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1 0 0			
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	0.00000	0.00000	2 1 0			
4	99	1.00000	90.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1 2 3			
5	6	1.42200	1.42200	1.42200	0.00000	0.00000	2 1 4			
6	6	1.42200	1.42200	1.42200	180.00000	180.00000	2 1 4			
7	6	1.51050	1.51050	1.51050	109.98400	183.79400	5 2 1			
8	6	1.51050	1.51050	1.51050	109.98400	176.16500	6 2 1			
9	6	1.55710	1.55710	1.55710	118.90400	95.26700	7 5 2			
10	6	1.55710	1.55710	1.55710	118.90400	264.72000	8 6 2			
11	6	1.41150	1.41150	1.41150	127.22000	3.49200	5 2 1			
12	6	1.41150	1.41150	1.41150	127.22000	-3.48700	6 2 1			
13	1	1.10480	1.10480	1.10480	112.02800	231.34000	7 5 2			
14	1	1.10480	1.10480	1.10480	112.02800	128.69800	8 6 2			
15	1	1.10460	1.10460	1.10460	115.67500	11.77300	9 7 5			
16	1	1.10460	1.10460	1.10460	113.23300	136.47300	9 7 5			
17	1	1.10390	1.10390	1.10390	115.58400	-11.79700	10 8 6			
18	1	1.10420	1.10420	1.10420	113.31400	223.51300	10 8 6			
19	8	1.34540	1.34540	1.34540	120.97400	181.75700	2 5 7			
20	7	2.57430	2.57430	2.57430	127.47400	3.57000	5 2 1			
21	7	2.57430	2.57430	2.57430	127.47400	-3.60200	6 2 1			
22	1	0.94905	113.76800	113.76800	181.34100	181.34100	19 1 4			

Bicyclus Kation [18]

Atom Number	OZ	Bind.Länge		Bind.Winkel		Dieder-Winkel		NA	NB	NC
		NA:I	NB:NA:I	NB:NA:I	NC:NB:NA:I	NC:NB:NA:I	NA NB NC			
1	99	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0 0 0			
2	6	1.00000	0.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1 0 0			
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	0.00000	0.00000	2 1 0			
4	99	1.00000	90.00000	0.00000	0.00000	0.00000	1 2 3			
5	6	1.41340	1.41340	1.41340	124.98900	0.00000	2 1 4			
6	6	1.41340	1.41340	1.41340	124.98900	180.00000	2 1 4			
7	6	1.50620	1.50620	1.50620	109.99300	178.26900	5 2 1			
8	6	1.50620	1.50620	1.50620	109.99300	181.80500	6 2 1			
9	6	1.56939	1.56939	1.56939	119.06700	99.00500	7 5 2			
10	6	1.56939	1.56939	1.56939	119.06700	260.86400	8 6 2			
11	6	1.41020	1.41020	1.41020	126.56000	-1.45600	5 2 1			
12	6	1.41020	1.41020	1.41020	126.56000	0.79500	6 2 1			
13	1	1.10770	1.10770	1.10770	111.85370	233.76500	7 5 2			
14	1	1.10770	1.10770	1.10770	111.85370	125.90600	8 6 2			
15	1	1.10420	1.10420	1.10420	115.11800	11.09500	9 7 5			
16	1	1.10420	1.10420	1.10420	112.52300	135.39400	9 7 5			
17	1	1.10370	1.10370	1.10370	115.32500	-11.38300	10 8 6			
18	1	1.10510	1.10510	1.10510	112.43600	224.13100	10 8 6			
19	8	1.33850	1.33850	1.33850	120.19500	178.82000	2 5 7			
20	7	2.57570	2.57570	2.57570	126.81000	-1.36800	5 2 1			
21	7	2.57570	2.57570	2.57570	126.81000	0.64100	6 2 1			
22	1	0.95120	115.50300	115.50300	182.06500	182.06500	19 1 4			

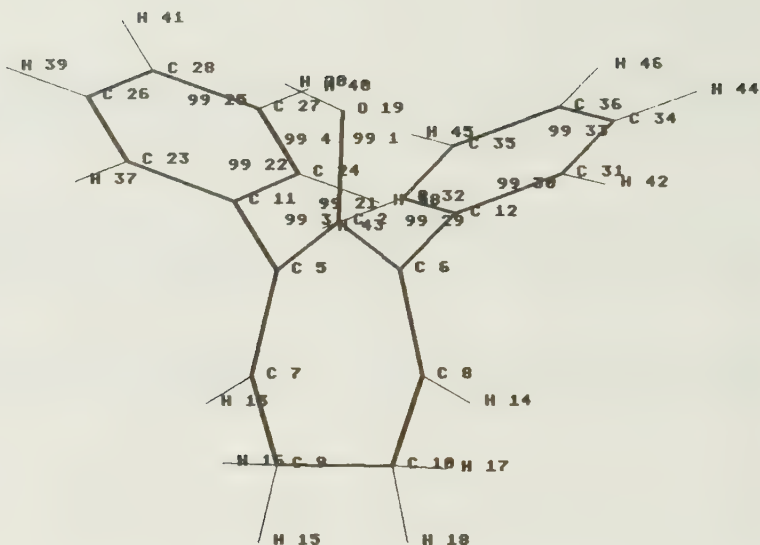


Abb. 10.1: Geometrie des Systems [19] Monocyclus
(die Atomnummern entsprechen denen in Tab. 10.2.9)

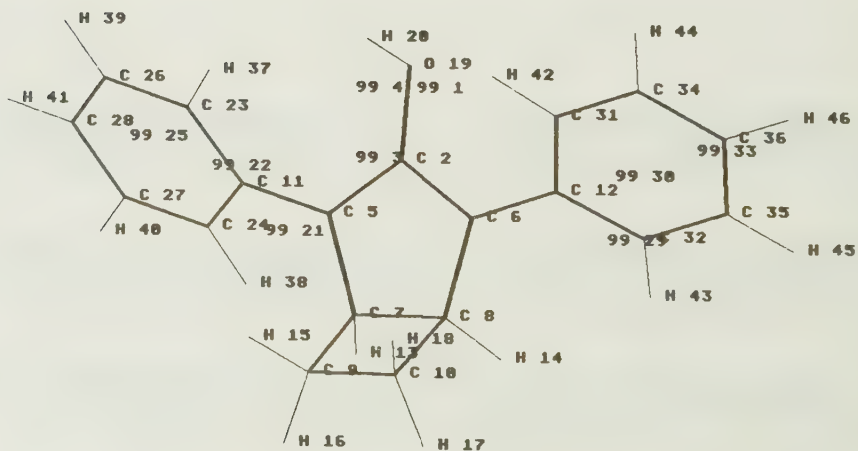


Abb. 10.2: Geometrie des Systems [19] Bicyclus
(die Atomnummern entsprechen denen in Tab. 10.2.9)

Monocyclus Anion [19]									
Atom Number	OZ	Bind.Länge NA:I	Bind.Winkel NB:NA:I	Dieder Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB	NC		
1	99	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0		
2	6	1.00000	0.00000	0.00000	0	0	0		
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1	0		
4	99	1.00000	0.00000	0.00000	1	2	3		
5	6	1.40000	114.87665	23.27000	2	1	4		
6	6	1.40000	114.87665	202.87000	2	1	4		
7	6	1.38000	125.64000	190.42141	5	2	1		
8	6	1.38000	125.64000	187.33000	6	2	1		
9	6	1.48443	129.46550	2.50100	7	5	2		
10	6	1.48443	129.46550	2.46760	8	5	2		
11	6	1.50280	118.76717	10.35000	5	2	1		
12	6	1.50487	127.15709	6.75221	6	2	1		
13	1	1.09650	118.46000	182.51000	7	5	2		
14	1	1.09650	118.46000	181.95000	8	6	2		
15	1	1.11930	109.29900	191.74373	9	7	5		
16	1	1.11846	110.86090	76.88000	9	7	5		
17	1	1.11888	110.65185	78.75000	10	8	6		
18	1	1.12022	109.09322	193.19076	10	8	6		
19	8	1.38023	115.71000	188.01000	2	5	7		
20	1	0.95200	109.20613	90.01375	19	2	5		
21	99	1.00000	90.00000	83.35000	11	5	2		
22	99	0.73111	90.00000	180.00000	11	21	5		
23	6	1.21398	90.00000	180.00000	22	11	21		
24	6	1.21398	90.00000	0.00000	22	11	21		
25	99	1.40527	90.00000	180.00000	22	23	11		
26	6	1.21286	90.00000	0.00000	25	22	23		
27	6	1.21286	90.00000	0.00000	25	22	23		
28	6	0.70831	90.00000	180.00000	25	26	23		
29	99	1.00000	90.00000	90.82000	12	6	2		
30	99	0.73133	90.00000	180.00000	12	29	6		
31	6	1.21414	90.00000	180.00000	30	12	29		
32	6	1.21414	90.00000	0.00000	30	12	29		
33	99	1.40522	90.00000	180.00000	30	31	12		
34	6	1.21283	90.00000	0.00000	33	30	31		
35	6	1.21283	90.00000	180.00000	33	30	31		
36	6	0.70836	90.00000	180.00000	33	34	31		
37	1	1.09110	119.01000	180.00000	23	26	28		
38	1	1.09110	119.01000	180.00000	24	27	28		
39	1	1.09072	119.81000	0.00000	26	23	37		
40	1	1.09072	119.81370	0.00000	27	24	38		
41	1	1.09006	120.29867	0.00000	28	36	39		
42	1	1.09107	119.00972	180.00000	31	34	36		
43	1	1.09107	119.00972	180.00000	32	35	36		
44	1	1.09081	119.80483	0.00000	34	31	42		
45	1	1.09081	119.80483	0.00000	35	32	43		
46	1	1.09003	120.21568	0.00000	36	34	44		

Monocyclus Radikal [19]									
Atom Number	OZ	Bind.Länge NA:I	Bind.Winkel NB:NA:I	Dieder Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB	NC		
1	99	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0		
2	6	1.00000	0.00000	0.00000	0	0	0		
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1	0		
4	99	1.00000	0.00000	0.00000	1	2	3		
5	6	1.46000	114.68000	18.17000	2	1	4		
6	6	1.46000	114.68000	198.29000	2	1	4		
7	6	1.37000	124.13990	192.69000	5	2	1		
8	6	1.49500	130.30000	189.62000	6	2	1		
9	6	1.49500	130.30000	-1.82000	7	5	2		
10	6	1.49500	130.30000	-0.67000	8	5	2		
11	6	1.49764	119.64717	12.14478	8	6	2		
12	6	1.50088	127.15709	9.12883	6	2	1		
13	1	1.09600	118.12000	178.58000	7	5	2		
14	1	1.09600	118.12000	179.09000	8	6	2		
15	1	1.11554	108.98000	193.53200	9	7	5		
16	1	1.11632	109.75700	78.42000	9	7	5		
17	1	1.11635	109.75100	78.21281	10	8	6		
18	1	1.11544	109.02170	193.31866	10	8	6		
19	8	1.35876	119.28554	192.28579	2	5	7		
20	1	0.94766	115.01613	9.08375	19	2	5		
21	99	1.00000	90.00000	83.22392	11	5	2		
22	99	0.72443	90.00000	180.00000	11	21	5		
23	6	1.21620	90.00000	180.00000	22	11	21		
24	6	1.21620	90.00000	0.00000	22	11	21		
25	99	1.40576	90.00000	180.00000	22	23	11		
26	6	1.21486	90.00000	0.00000	25	22	23		
27	6	1.21486	90.00000	0.00000	25	22	23		
28	6	0.70698	90.00000	180.00000	25	26	23		
29	99	1.00000	90.00000	87.06810	12	6	2		
30	99	0.72336	90.00000	180.00000	12	29	6		
31	6	1.21614	90.00000	180.00000	30	12	29		
32	6	1.21614	90.00000	0.00000	30	12	29		
33	99	1.40561	90.00000	180.00000	30	31	12		
34	6	1.21465	90.00000	0.00000	33	30	31		
35	6	1.21465	90.00000	180.00000	33	30	31		
36	6	0.70637	90.00000	180.00000	33	34	31		
37	1	1.09133	119.00000	180.00000	23	26	28		
38	1	1.09133	119.00000	180.00000	24	27	28		
39	1	1.09072	119.81000	0.00000	26	23	37		
40	1	1.09072	119.81370	0.00000	27	24	38		
41	1	1.09046	120.29867	0.00000	28	36	39		
42	1	1.09121	119.00972	180.00000	31	34	36		
43	1	1.09121	119.00972	180.00000	32	35	36		
44	1	1.09059	119.80483	0.00000	34	31	42		
45	1	1.09059	119.80483	0.00000	35	32	43		
46	1	1.09038	120.21568	0.00000	36	34	44		

Bicyclus Anlon [13]

Atom Nummer	Bind.Länge NA:I	Bind.Winkel NB:NA:I	Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0
2	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0
3	0.00000	0.00000	0.00000	2	1	0
4	0.00000	90.00000	0.00000	1	2	3
5	1.42539	122.69165	-0.57589	2	1	4
6	1.42569	124.69124	180.69124	2	1	4
7	1.50768	106.85724	178.58978	5	2	1
8	1.50768	106.85724	181.13471	6	2	1
9	1.55782	119.21189	100.09581	7	5	2
10	1.55782	119.21189	260.43249	8	6	2
11	1.43989	130.29033	-2.49699	5	2	1
12	1.44529	129.58290	0.50049	6	2	1
13	1.10798	113.33497	235.28780	7	5	2
14	1.10798	113.33497	125.36350	8	6	2
15	1.10440	115.90420	10.53121	9	7	5
16	1.10736	114.01755	135.52647	9	7	5
17	1.10727	114.07898	225.30827	10	8	6
18	1.10431	115.85807	350.35187	10	8	6
19	1.35729	125.16771	172.44550	12	5	7
20	0.94650	112.66263	-9.38530	19	2	5
21	0.00000	90.00000	139.48094	11	5	2
22	0.76328	90.00000	180.00000	11	21	5
23	1.21167	90.00000	180.00000	22	11	21
24	1.21167	90.00000	0.00000	22	11	21
25	1.39976	90.00000	180.00000	25	23	11
26	1.20882	90.00000	0.00000	25	23	11
27	1.20882	90.00000	180.00000	25	22	23
28	0.71594	90.00000	180.00000	25	26	23
29	1.00000	90.00000	221.48494	12	6	2
30	0.75859	90.00000	180.00000	12	29	6
31	1.21139	90.00000	180.00000	30	12	29
32	1.21139	90.00000	0.00000	30	12	29
33	1.40098	90.00000	180.00000	33	30	12
34	1.20907	90.00000	0.00000	33	30	31
35	1.20907	90.00000	180.00000	33	30	31
36	0.71498	90.00000	180.00000	33	30	31
37	1.09069	117.91621	17.91621	33	34	31
38	1.09176	119.65794	0.00000	28	27	28
39	1.09176	119.65794	0.00000	27	24	38
40	1.08901	120.63368	0.00000	27	44	38
41	1.09056	117.99157	180.00000	31	34	36
42	1.09056	117.99157	180.00000	31	34	36
43	1.09163	119.67772	0.00000	34	31	42
44	1.09163	119.67772	0.00000	34	31	42
45	1.08929	120.60839	0.00000	35	32	43
46	1.08929	120.60839	0.00000	35	32	43

Monocyclus Kation [13]

Atom Nummer	Bind.Länge NA:I	Bind.Winkel NB:NA:I	Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0
2	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0
3	0.00000	90.00000	0.00000	2	1	0
4	0.00000	90.00000	0.00000	1	2	3
5	1.47000	114.10065	36.96000	2	1	4
6	1.47000	114.10065	204.09000	2	1	4
7	1.37500	123.37132	193.96141	5	2	1
8	1.37500	123.37132	187.65000	6	2	1
9	1.50000	130.61603	-4.17000	7	5	2
10	1.50000	130.61603	0.67576	8	6	2
11	1.42880	118.47207	13.60361	5	2	1
12	1.42880	118.47207	175.96000	5	2	1
13	1.10029	117.64647	178.34000	8	6	2
14	1.10029	117.64647	178.34000	8	6	2
15	1.11387	109.50177	192.71000	9	7	5
16	1.11387	109.50177	76.72000	9	7	5
17	1.11882	107.02937	87.24500	10	8	6
18	1.11882	107.02937	200.27376	10	8	6
19	1.31636	118.73399	208.22851	2	5	7
20	0.95414	119.11896	-0.27962	19	2	5
21	1.00000	90.00000	77.91481	11	5	2
22	0.72180	90.00000	180.00000	11	21	5
23	1.21868	90.00000	180.00000	22	11	21
24	1.21868	90.00000	0.00000	22	11	21
25	1.40521	90.00000	180.00000	22	23	11
26	1.21710	90.00000	0.00000	25	22	23
27	1.21710	90.00000	180.00000	25	22	23
28	0.70631	90.00000	180.00000	25	26	23
29	1.00000	90.00000	93.04031	12	6	2
30	0.71951	90.00000	180.00000	12	29	6
31	1.21872	90.00000	180.00000	30	12	29
32	1.21872	90.00000	0.00000	30	12	29
33	1.40537	90.00000	180.00000	33	30	12
34	1.21667	90.00000	0.00000	33	30	31
35	1.21667	90.00000	180.00000	33	30	31
36	0.70645	90.00000	180.00000	33	30	31
37	1.09133	119.00521	19.00521	33	34	31
38	1.09133	119.00521	180.00000	24	26	38
39	1.09072	119.77000	0.00000	26	23	37
40	1.09072	119.77000	0.00000	26	23	37
41	1.09046	120.12521	180.00000	28	26	39
42	1.09121	119.09087	180.00000	31	34	36
43	1.09121	119.09087	180.00000	31	34	36
44	1.09059	119.75790	0.00000	34	31	42
45	1.09059	119.75790	0.00000	34	31	42
46	1.09038	120.13457	0.00000	35	32	43

Bicyclus Radikal [19]									
Atom Number	OZ	Bind.Länge NA:I	Bind.Winkel NB:NA:I	Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB	NC		
1	99	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0		
2	6	1.00000	0.00000	0.00000	1	0	0		
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1	0		
4	99	1.00000	90.00000	0.00000	1	2	3		
5	6	1.42000	124.60000	-0.45000	0	0	0		
6	6	1.42000	124.60000	180.00000	2	1	4		
7	6	1.51000	110.00000	178.00000	5	2	1		
8	6	1.51000	110.00000	180.00000	6	2	1		
9	6	1.56000	119.40000	199.23000	7	5	2		
10	6	1.56000	119.40000	261.34000	8	2	2		
11	6	1.56000	127.50000	0.89000	5	2	1		
12	6	1.47000	127.50000	-0.87000	6	2	1		
13	1	1.11000	111.38000	235.08000	7	5	2		
14	1	1.11000	111.38000	135.46000	8	6	2		
15	1	1.10000	113.57000	111.45000	9	7	5		
16	1	1.10000	113.52000	132.57000	9	7	5		
17	1	1.10000	113.48000	223.68000	10	8	6		
18	1	1.10000	113.36000	223.68000	10	8	6		
19	8	1.35000	127.84000	178.53000	1	5	7		
20	1	1.95000	132.88000	178.53000	2	5	7		
21	99	0.00000	0.00000	92.32000	19	2	5		
22	99	0.00000	0.00000	186.32000	11	5	2		
23	6	1.73000	90.00000	180.00000	11	21	5		
24	6	1.22000	90.00000	180.00000	22	11	21		
25	99	1.22000	90.00000	180.00000	22	11	21		
26	6	1.41000	90.00000	180.00000	25	22	23		
27	6	0.21000	90.00000	180.00000	25	22	23		
28	6	0.21000	90.00000	180.00000	25	26	23		
29	99	1.00000	90.00000	263.30000	12	6	2		
30	99	0.72000	90.00000	180.00000	12	29	6		
31	6	1.22000	90.00000	180.00000	30	12	29		
32	6	1.22000	90.00000	180.00000	30	17	29		
33	99	1.41000	90.00000	180.00000	33	30	31		
34	6	1.21000	90.00000	0.00000	33	30	31		
35	6	1.21000	90.00000	180.00000	33	34	31		
36	6	0.71000	90.00000	180.00000	31	24	31		
37	1	1.09000	113.00000	180.00000	27	28	37		
38	1	1.09000	113.00000	180.00000	27	28	37		
39	1	1.09000	113.81000	0.00000	24	37	38		
40	1	1.09000	113.81000	0.00000	24	38	40		
41	1	1.09000	120.30000	0.00000	26	39	41		
42	1	1.09000	113.00000	180.00000	32	35	36		
43	1	1.09000	113.00000	180.00000	32	35	36		
44	1	1.09000	113.80000	0.00000	25	31	42		
45	1	1.09000	113.80000	0.00000	25	32	43		
46	1	1.09000	120.20000	0.00000	36	34	44		

Bicyclus Kation [19]									
Atom Number	OZ	Bind.Länge NA:I	Bind.Winkel NB:NA:I	Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB	NC		
1	99	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0		
2	6	1.00000	0.00000	0.00000	1	0	0		
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1	0		
4	99	1.00000	90.00000	0.00000	1	2	3		
5	6	1.43030	123.54913	-2.76345	2	1	4		
6	6	1.43030	123.54913	179.36510	5	2	1		
7	6	1.51615	107.98115	178.80257	181	29326	6		
8	6	1.51615	107.98115	181.29326	6	2	1		
9	6	1.56302	118.33961	99.80385	7	5	2		
10	6	1.56302	118.33961	260.01056	8	6	2		
11	6	1.45477	128.44900	-1.17434	5	2	1		
12	6	1.44661	128.97428	1.99851	6	2	1		
13	1	1.10517	112.68945	235.06769	7	5	2		
14	1	1.10517	112.68945	124.44714	8	6	2		
15	1	1.10393	115.47735	10.46416	9	7	5		
16	1	1.10470	112.83198	135.06820	9	7	5		
17	1	1.10486	112.83198	224.50550	10	8	6		
18	1	1.10407	115.45508	349.15832	10	8	6		
19	8	1.35486	125.50529	178.67250	2	5	7		
20	1	0.95097	112.50548	-53.59384	19	2	5		
21	99	0.00000	90.00000	132.31784	11	5	2		
22	99	0.73695	90.00000	180.00000	11	21	5		
23	6	1.22016	90.00000	180.00000	22	11	21		
24	6	1.22016	90.00000	180.00000	22	11	21		
25	99	1.42021	90.00000	180.00000	25	22	23		
26	6	1.21720	90.00000	180.00000	25	22	23		
27	6	1.21720	90.00000	180.00000	25	22	23		
28	6	0.70819	90.00000	180.00000	25	26	23		
29	99	1.00000	90.00000	217.55002	12	6	2		
30	99	0.74643	90.00000	180.00000	12	29	6		
31	6	1.22134	90.00000	180.00000	30	12	29		
32	6	1.22134	90.00000	180.00000	30	12	29		
33	99	1.40064	90.00000	180.00000	30	31	12		
34	6	1.21711	90.00000	0.00000	33	30	31		
35	6	1.21711	90.00000	180.00000	33	30	31		
36	6	0.70952	90.00000	180.00000	33	34	31		
37	1	1.09148	118.33907	180.00000	23	26	28		
38	1	1.09148	118.33907	180.00000	24	27	28		
39	1	1.09125	119.75114	0.00000	26	23	37		
40	1	1.09125	119.75114	0.00000	26	24	38		
41	1	1.09125	120.20622	0.00000	28	26	39		
42	1	1.09140	118.05298	180.00000	31	34	36		
43	1	1.09140	118.05298	180.00000	32	35	36		
44	1	1.09136	119.74266	0.00000	34	31	42		
45	1	1.09136	119.74266	0.00000	35	32	43		
46	1	1.09137	120.27714	0.00000	36	34	44		

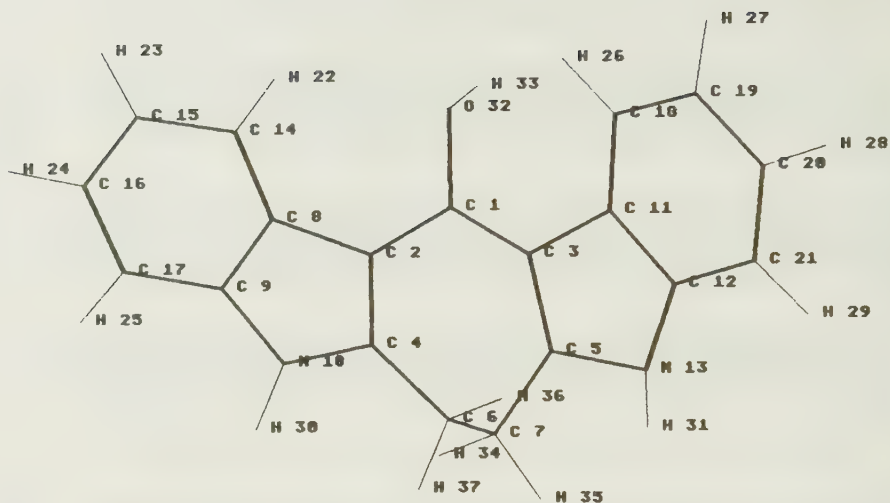


Abb. 10.3: Geometrie des Systems [20] Monocyclus
(die Atomnummern entsprechen denen in Tab. 10.2.10)

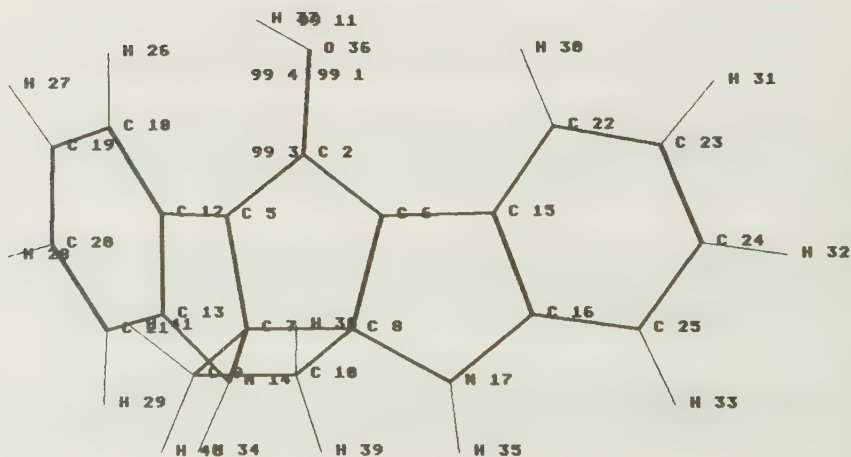


Abb. 10.4: Geometrie des Systems [20] Bicyclus
(die Atomnummern entsprechen denen in Tab. 10.2.10)

Tab. 9.2.10: System [20]

Monocyclus Anion [20]						
Atom Nummer	OZ	Bind.Länge NA:I	Bind.Winkel NB:NA:I	Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB NC
1	6	0.00000	0.00000	0.00000	0	0 0
2	99	0.00000	0.00000	0.00000	1	0 0
3	4	1.00000	90.00000	0.00000	0	0 0
4	99	1.00000	90.00000	0.00000	1	2 3
5	6	1.43145	62.95611	0.00000	1	2 3
6	6	1.43145	62.95611	180.00000	1	2 3
7	6	1.41169	126.76016	-27.44868	5	1 2
8	6	1.41169	126.76016	8.97382	6	1 2
9	6	1.48647	130.78649	4.88509	7	5 1
10	6	1.48647	130.78649	-8.22368	8	6 1
11	99	1.00000	90.00000	0.00000	0	0 0
12	6	1.49764	128.97774	-25.87653	5	1 2
13	6	1.42315	107.97063	-1.24673	12	5 7
14	7	1.41153	109.54932	-4.45285	13	12 5
15	6	1.49764	128.97774	186.54551	16	1 4
16	6	1.42315	107.97063	1.21829	15	6 8
17	7	1.41153	109.54932	5.47883	16	5 6
18	6	1.40333	125.93673	177.90627	12	13 14
19	6	1.41322	114.37428	-0.98062	18	12 13
20	6	1.41446	121.41359	0.17513	19	18 12
21	6	1.40782	122.71869	0.42578	20	19 18
22	6	1.40333	125.93673	187.86081	15	6 8
23	6	1.41322	114.37428	175.70715	22	15 6
24	6	1.41446	121.41359	-1.06217	23	22 15
25	6	1.40782	122.71869	-0.90586	24	23 22
26	1	1.08372	125.21288	0.46631	18	12 5
27	1	1.09082	119.77640	1.16634	19	18 26
28	1	1.09216	118.56960	0.27624	20	19 27
29	1	1.08856	120.45937	-0.03737	21	20 28
30	1	1.08372	125.21288	-3.35869	22	15 6
31	1	1.09082	119.77640	-1.41496	23	22 30
32	1	1.09216	118.56960	-0.68463	24	23 31
33	1	1.08856	120.45927	0.50181	25	24 32
34	1	1.00792	113.35826	-48.91853	14	13 21
35	1	1.00792	113.35826	47.61845	17	16 25
36	8	1.37718	117.96964	6.61581	1	6 15
37	1	0.95292	108.43394	-86.21876	36	1 5
38	1	1.11867	110.13221	102.12377	10	8 17
39	1	1.11863	111.23226	347.32213	9	8 17
40	1	1.11867	110.13221	100.32887	7	7 14
41	1	1.11863	111.23226	343.81486	9	7 14

Monocyclus Radikal [20]

Atom Nummer	OZ	Bind.Länge NA:I	Bind.Winkel NB:NA:I	Dieder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB NC
1	6	0.00000	0.00000	0.00000	0	0 0
2	99	1.00000	0.00000	0.00000	1	0 0
3	4	1.00000	90.00000	0.00000	0	0 0
4	99	1.00000	90.00000	0.00000	1	2 3
5	6	1.44916	63.06688	0.00000	0	0 0
6	6	1.44916	63.06688	180.00000	1	2 3
7	6	1.40858	125.41004	-32.72879	5	1 2
8	6	1.40858	125.41004	10.60343	6	1 2
9	6	1.49831	131.16967	8.65355	7	5 1
10	6	1.49831	131.16967	-5.29381	8	6 1
11	99	1.00000	90.00000	0.00000	0	0 0
12	6	1.48388	129.42778	-31.67983	4	1 2
13	6	1.41807	107.81657	-3.81659	5	1 4
14	7	1.40456	108.35115	-1.95966	12	5 7
15	6	1.48388	129.42778	189.87180	13	12 5
16	6	1.41807	107.81657	1.07818	6	1 4
17	7	1.40456	108.35115	4.53107	16	15 6
18	6	1.41165	126.06047	180.45777	12	13 14
19	6	1.40409	114.08009	-1.40319	18	12 13
20	6	1.42389	121.66170	0.16139	19	18 12
21	6	1.40255	122.90006	0.76827	20	19 18
22	6	1.41165	126.06047	187.49639	15	6 8
23	6	1.40409	114.08009	175.46114	22	15 6
24	6	1.42389	121.66170	-0.95203	23	22 15
25	6	1.40255	122.90006	-0.59339	24	23 22
26	1	1.08408	124.89270	-0.25030	18	12 5
27	1	1.09096	119.45332	1.43092	20	19 27
28	1	1.09187	118.25771	0.68825	20	19 27
29	1	1.08816	120.99995	-0.22959	21	20 28
30	1	1.08816	124.89270	-4.09483	22	15 6
31	1	1.09096	119.45332	-0.95339	23	22 30
32	1	1.09187	118.25771	-0.45787	24	23 31
33	1	1.08816	120.99995	0.14300	25	24 32
34	1	0.99997	119.42129	-30.68136	14	13 21
35	8	1.35635	115.54535	31.80171	17	16 25
36	1	0.94857	112.74237	14.70823	1	6 15
37	1	1.11625	109.14898	-22.49853	36	1 5
38	1	1.11625	109.14898	100.35496	10	8 17
39	1	1.11554	111.00553	345.55569	9	7 14
40	1	1.11554	109.14898	102.52528	10	8 17
41	1	1.11554	111.00553	345.40116	9	7 14

Monocyclis Kation [20]

Atom Number	OZ	Bind.Länge NA:I	Bind.Winkel NB:NA:I	Daeder-Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	6	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0
2	1	1.00000	0.00000	0.00000	1	0	0
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1	0
4	99	1.00000	90.00000	0.00000	1	2	3
5	6	1.44176	63.26456	0.00000	0	0	0
6	6	1.43176	63.26456	180.00000	1	2	3
7	6	1.43496	125.50360	-32.57070	5	1	2
8	6	1.43496	125.50360	7.75950	6	1	2
9	6	1.50455	130.33989	-8.54099	7	5	1
10	6	1.50455	130.33989	8.49826	8	6	1
11	99	1.00000	90.00000	0.00000	4	1	2
12	6	1.48346	129.65714	-29.82150	5	1	4
13	6	1.41689	107.70182	-5.19240	12	5	7
14	7	1.40312	107.61750	2.67753	13	12	5
15	6	1.48346	129.65714	187.79649	6	1	4
16	6	1.41689	107.70182	0.84165	15	6	8
17	7	1.40312	107.61750	0.31432	16	15	6
18	6	1.41252	126.15518	185.42675	12	13	14
19	6	1.40481	113.71403	-2.68975	18	12	13
20	6	1.42818	121.75014	0.48963	19	18	12
21	6	1.40167	123.09341	1.17091	20	19	18
22	6	1.41252	126.15518	186.37023	15	6	8
23	6	1.40481	113.71403	176.88760	22	15	6
24	6	1.42818	121.75014	-0.84404	23	22	15
25	6	1.40167	123.09341	-1.06707	24	23	22
26	1	1.08368	125.41588	-2.09592	18	12	5
27	1	1.09146	119.92775	2.53867	19	18	26
28	1	1.09231	118.06076	0.93021	20	19	27
29	1	1.08842	121.27875	-0.46906	21	20	28
30	1	1.08368	125.41588	-2.56879	22	15	6
31	1	1.09146	119.92775	-1.08922	23	22	30
32	1	1.09231	118.06076	-0.73733	24	23	31
33	1	1.08842	121.27875	0.49116	25	24	32
34	1	0.99991	123.90427	0.89120	13	12	11
35	1	0.99991	123.90427	-0.86762	17	16	25
36	8	1.32895	114.80287	11.30214	6	15	5
37	1	0.95137	117.07939	-4.42463	36	1	5
38	1	1.11671	108.64490	98.10332	10	8	17
39	1	1.11494	111.02630	343.37946	10	8	17
40	1	1.11671	108.64490	104.31572	9	7	14
41	1	1.11494	111.02630	347.36517	9	7	14

Bicyclus Anion [20]

Atom Number	OZ	Bind.Länge NA:I	Bind.Winkel NB:NA:I	Dieder Winkel NC:NB:NA:I	NA	NB	NC
1	99	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0
2	1	1.00000	0.00000	0.00000	0	0	0
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1	0
4	99	1.00000	90.00000	0.00000	1	2	3
5	6	1.41377	124.23358	0.00000	0	0	0
6	6	1.41377	124.23358	180.00000	2	1	4
7	6	1.53630	110.13668	185.40135	5	2	1
8	6	1.53630	110.13668	174.46367	6	2	1
9	6	1.56785	116.94151	93.06604	7	5	2
10	6	1.56785	116.94151	267.31517	8	6	2
11	99	1.00000	90.00000	0.00000	4	2	1
12	6	1.44212	137.81794	38.01907	5	2	4
13	6	1.43993	107.41358	-12.38891	12	5	7
14	7	1.43113	110.81212	-2.40366	13	12	5
15	6	1.44212	137.81794	-37.70161	6	2	4
16	6	1.43993	107.41358	12.46278	15	6	8
17	7	1.43113	110.81212	1.95709	16	15	6
18	6	1.39888	126.21158	177.26059	12	13	14
19	6	1.41988	114.26991	0.15387	19	18	12
20	6	1.40310	121.31714	0.19452	20	19	18
21	6	1.42479	122.74375	182.85107	15	6	8
22	6	1.39888	126.21158	189.51667	23	22	15
23	6	1.41988	114.26991	182.85107	23	22	15
24	6	1.40310	121.31714	0.39069	23	22	15
25	6	1.42479	122.74375	0.21725	24	23	22
26	1	1.08367	123.92245	-2.61793	18	12	5
27	1	1.09159	119.46689	1.20435	19	18	26
28	1	1.09140	119.10923	0.23647	21	20	28
29	1	1.08913	119.52988	0.30634	22	15	6
30	1	1.08367	123.92245	3.32988	22	15	6
31	1	1.09159	119.46689	-0.11747	23	22	30
32	1	1.09140	119.10923	0.05630	24	23	31
33	1	1.08913	119.52988	-0.58060	25	24	32
34	1	1.00810	111.46633	-45.40027	14	13	21
35	1	1.00810	111.46633	46.65373	17	16	25
36	8	1.35265	121.56349	-34.48769	3	6	15
37	1	0.94643	112.37046	-3.96207	36	2	5
38	1	1.10646	115.20601	111.91659	10	8	17
39	1	1.10646	115.20601	346.97995	10	8	17
40	1	1.10646	115.20601	131.3226	9	7	14
41	1	1.10646	115.20995	248.19402	9	7	14

Bicyclus Radikal [20]									
Atom	Bind	Bind	Dieder-Winkel	NA:NB	NC	NA:NB	NC	Dieder-Winkel	NA:NB
Number	OZ	NA:I	NA:I	NC	NC	NA:I	NC	NC	NA:NB
1	99	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0	0.00000	0
2	6	1.00000	0.00000	0.00000	1	0	0	0.00000	0
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1	0	0.00000	2
4	99	1.00000	90.00000	0.00000	1	2	3	0.00000	1
5	6	1.00000	124.48655	0.00000	2	1	4	0.00000	2
6	6	1.41297	124.48655	180.00000	2	1	4	180.00000	2
7	6	1.41297	124.48655	180.00000	2	1	4	180.00000	2
8	6	1.41297	124.48655	180.00000	2	1	4	180.00000	2
9	6	1.41297	124.48655	180.00000	2	1	4	180.00000	2
10	6	1.41297	124.48655	180.00000	2	1	4	180.00000	2
11	99	1.00000	90.00000	0.00000	4	2	1	0.00000	4
12	6	1.45968	138.32823	37.76739	5	2	4	1.45968	5
13	6	1.42783	106.77425	-14.59838	12	5	7	1.42783	12
14	7	1.42858	111.42865	-1.00867	13	12	5	1.42858	13
15	6	1.45968	138.32823	-37.45584	16	2	4	1.45968	16
16	6	1.42783	106.77425	14.68191	15	6	8	1.42783	15
17	7	1.42858	111.42865	0.51449	16	5	6	1.42858	16
18	6	1.39659	126.49911	178.15392	12	13	14	1.39659	12
19	6	1.41671	114.43499	-1.21151	18	12	13	1.41671	18
20	6	1.40921	120.89346	-0.08823	19	18	12	1.40921	19
21	6	1.41554	123.07505	0.88571	20	19	18	1.41554	20
22	6	1.39659	126.49911	189.87438	15	6	8	1.39659	15
23	6	1.41671	114.43499	184.70030	22	15	6	1.41671	22
24	6	1.40921	120.89346	0.65331	23	22	15	1.40921	23
25	6	1.41554	123.07505	-0.15627	24	23	22	1.41554	24
26	1	1.08554	123.80707	-0.09388	18	12	5	1.08554	18
27	1	1.09037	119.73941	0.84923	19	18	26	1.09037	19
28	1	1.09037	119.73941	0.84923	20	19	27	1.09037	20
29	1	1.08868	120.16705	-0.01968	21	20	28	1.08868	21
30	1	1.08554	123.80707	5.21091	22	15	6	1.08554	22
31	1	1.09037	119.73941	-0.06599	23	22	30	1.09037	23
32	1	1.09037	119.73941	-0.10109	24	23	31	1.09037	24
33	1	1.08868	120.16705	-0.24132	25	24	32	1.08868	25
34	1	1.08868	120.16705	-41.69432	14	13	21	1.08868	14
35	1	1.06678	113.10087	43.51203	17	16	25	1.06678	17
36	8	1.40620	121.94211	-33.07360	2	6	15	1.40620	2
37	1	0.94736	112.96507	-7.75315	36	2	5	0.94736	36
38	1	1.10553	114.87856	112.14931	10	8	17	1.10553	10
39	1	1.10548	114.90659	347.20256	10	8	17	1.10548	10
40	1	1.10553	114.87856	12.92269	9	7	14	1.10553	9
41	1	1.10548	114.90659	248.01211	9	7	14	1.10548	9

Bicyclus Radikal [20]

Atom	Bind	Bind	Dieder-Winkel	NA:NB	NC	NA:NB	NC	Dieder-Winkel	NA:NB
Number	OZ	NA:I	NA:I	NC	NC	NA:I	NC	NC	NA:NB
1	99	0.00000	0.00000	0.00000	0	0	0	0.00000	0
2	6	1.00000	0.00000	0.00000	1	0	0	0.00000	1
3	99	1.00000	90.00000	0.00000	2	1	0	0.00000	2
4	99	1.00000	90.00000	0.00000	1	2	3	0.00000	1
5	6	1.41868	125.87592	0.00000	2	1	4	0.00000	2
6	6	1.41868	125.87592	180.00000	2	1	4	180.00000	2
7	6	1.41868	125.87592	180.00000	2	1	4	180.00000	2
8	6	1.41868	125.87592	180.00000	2	1	4	180.00000	2
9	6	1.41868	125.87592	180.00000	2	1	4	180.00000	2
10	6	1.41868	125.87592	180.00000	2	1	4	180.00000	2
11	99	1.00000	90.00000	0.00000	4	2	1	0.00000	4
12	6	1.43315	139.08931	33.65021	5	2	4	1.43315	5
13	6	1.43764	107.12878	-14.10084	12	5	7	1.43764	12
14	7	1.43764	107.12878	-2.10255	13	12	5	1.43764	13
15	6	1.43315	139.08931	-36.26789	16	2	4	1.43315	16
16	6	1.43764	107.12878	14.76196	15	6	8	1.43764	15
17	7	1.41383	110.79463	1.11174	16	5	6	1.41383	16
18	6	1.41771	126.26942	176.28719	12	13	14	1.41771	12
19	6	1.40095	114.25811	-0.82500	18	12	13	1.40095	18
20	6	1.42685	121.16821	-0.09501	19	18	12	1.42685	19
21	6	1.40932	123.40311	0.54480	20	19	18	1.40932	20
22	6	1.41771	126.26942	188.26470	15	6	8	1.41771	15
23	6	1.40095	114.25811	185.90436	22	15	6	1.40095	22
24	6	1.42685	121.16821	0.77048	23	22	15	1.42685	23
25	6	1.40932	123.40311	0.05186	24	23	22	1.40932	24
26	1	1.08640	123.05725	-3.77270	18	12	5	1.08640	18
27	1	1.09111	120.22211	0.98856	19	18	26	1.09111	19
28	1	1.09333	118.07488	0.59082	20	19	27	1.09333	20
29	1	1.08909	120.49051	-0.0807	21	20	28	1.08909	21
30	1	1.08640	123.05725	7.07353	22	15	6	1.08640	22
31	1	1.09111	120.22211	-0.57438	23	22	30	1.09111	23
32	1	1.09333	118.07488	-0.08240	24	23	31	1.09333	24
33	1	1.08909	120.49051	-0.23135	25	24	32	1.08909	25
34	1	1.00554	116.29632	-35.13182	14	13	21	1.00554	14
35	1	1.00554	116.29632	37.23139	17	16	25	1.00554	17
36	8	1.34876	123.45108	-34.77621	2	6	15	1.34876	2
37	1	0.95118	112.8627	-55.63286	36	2	5	0.95118	36
38	1	1.10500	114.62506	110.73959	10	8	17	1.10500	10
39	1	1.10513	114.63170	345.72455	10	8	17	1.10513	10
40	1	1.10500	114.62506	14.14788	9	7	14	1.10500	9
41	1	1.10513	114.63170	249.25128	9	7	14	1.10513	9

Lebenslauf

Name: Rainer Paape
geboren: 3.10.1955 in Helmstedt
Wohnort: 2800 Bremen 1, Paschenburgstr. 67
Familienstand: ledig
Staatsangehörigkeit: deutsch

April 1962 - 1965: Grundschule Bürgerfelde in Oldenburg i. O.
1965 - 1968: Gymnasium für Jungen in Meppen/Ems
1968 - 1974: Gymnasium an der Max-Planck-Straße,
Delmenhorst
Juni 1974: Abitur
1974 - 1976: Wehrdienst (Soldat auf Zeit)
1976 - 1983: Chemie-Studium an der Universität Bremen
November 1983: Chemie-Diplom
1984 - 1986: Doktorandenstipendium der Universität
Bremen
1986 - 1988: Wissenschaftlicher Mitarbeiter an der
Universität Bremen im Studiengang Chemie

